

---

WPI

---

- TI - Oil ink for plate making by means of ink-jet process - having excellent storability, redispersibility and plate wear
- AB - JP11269416 An oil ink (P) for plate-making by means of an ink jet process is an oil ink, that is used for manufacturing a printing plate by (1) forming picture images with an ink-jet printing method by discharging as droplets an oil ink (A), in which at least resin particles (A1) have been made to disperse in a nonaqueous carrier liquid (A2) having an electrical resistance greater than or equal to 1 multiply 10<sup>9</sup> ohm.cm and a dielectric constant less than or equal to 3.5 onto the picture image accepting layer of an original plate (B) for lithographic printing that has a picture image accepting layer (B1) that contains ZnO (B1-a) and binder resin (B1-b) and shows a contact angle to water greater than or equal to 30 deg. formed on a water resistant base material (B2) and then by (2) by subjecting non-image area of (B1) to a desensitization treatment by a chemical reaction treatment. And (A1) are particles of polymer, which was obtained by polymerizing, and granulating, a solution that contains at least one kind of monofunctional monomer (A1-a) that is soluble in non aqueous solvent at least miscible with (A2) but becomes insoluble in the non-aqueous solvent by being polymerized, at least one kind of macromonomer (A1-b) that has one polymerizable double bond group of formula (
- (III) only)
- USAB - US6098545 An oil ink (P) for plate-making by means of an ink jet process is an oil ink, that is used for manufacturing a printing plate by (1) forming picture images with an ink-jet printing method by discharging as droplets an oil ink (A), in which at least resin particles (A1) have been made to disperse in a nonaqueous carrier liquid (A2) having an electrical resistance greater than or equal to 1 multiply 10<sup>9</sup> ohm.cm and a dielectric constant less than or equal to 3.5 onto the picture image accepting layer of an original plate (B) for lithographic printing that has a picture image accepting layer (B1) that contains ZnO (B1-a) and binder resin (B1-b) and shows a contact angle to water greater than or equal to 30 deg. formed on a water resistant base material (B2) and then by (2) by subjecting non-image area of (B1) to a desensitization treatment by a chemical reaction treatment. And (A1) are particles of polymer, which was obtained by polymerizing, and granulating, a solution that contains at least one kind of monofunctional monomer (A1-a) that is soluble in non aqueous solvent at least miscible with (A2) but becomes insoluble in the non-aqueous solvent by being polymerized, at least one kind of macromonomer (A1-b) that has one polymerizable double bond group of formula ( III) only in one terminal of polymer skeleton containing repeating units derived from monomer(s) of formula (I) and has a wt. average molecular wt. less than or equal to 20,000, and at least one kind of dispersion stabilizer resin (A-c) contg. comonomer component(s) of formula (IV) and being soluble in (A2). V0 = a -COO-, -OCO-, -(CH2)rCOO-, -(CH2)rOCO-, -O-, -SO2-, -CONHCOO-, -CONHCONH-, -CON(D11)-, -SO2N(D11)-, or phenylene group; D11 = a hydrogen atom or 1-22C hydrocarbon group; r = an integer of 1-4; a1 and a2 = each independently a hydrogen or halogen atom or cyano, hydrocarbon, or -COO-D12 group opt. via hydrocarbon group; D12 = a hydrogen atom or opt. substituted hydrocarbon group; D0 = a 8-22C hydrocarbon or substituent group of formula -(A1-B1)m-(A2-B2)n-D21 (Ia) that contains a total number of atoms greater than or equal to 8 except hydrogen atoms directly bonded to a carbon or nitrogen atom; D21 = a hydrogen atom or 1-22C hydrocarbon group; B1 and B2 = each independently an -O-, -CO-, -CO2-, -OCO-, -SO2-, -N(D22)-, -CON(D22)-, or -N(D22)CO- group; D22 = a group selected from the same gps. as those defined for D11; A1 and A2 = each independently at least one opt. substd. formula (II) or 1-18C hydrocarbon group. When more than or equal to two of A1 and A2 exist, A1 and A2 are each combination of formula (II) group. and/or 1-18C hydrocarbon group. -CH(B3- (A4-B4)p-D23)- (Ib); B3 and B4 = each independently a group selected from the same groups as those defined for B1 and B2; A4 = an optionally substd. 1-18C hydrocarbon gp.; D23 = a group selected from the same gps. as those defined for D21; m, n, and p = each independently an integer of 0-4; But m and n do not become 0 at the same time; CH(b1)=C(b2)-V1- (II); V1 = a -COO-, -CONHCOO-, -CONHCONH-, -CONH-, or phenylene group; b1 and b2 = each independently a gp. selected from the same groups as those defined for a1 and a2; R1 = a 10-32C alkyl or alkenyl gp.; d1 = a hydrogen atom or 1-4C alkyl group; X1 and X2 =

**THIS PAGE BLANK (OSP10)**

each independently a group selected from the same gps. as those defined for V0 in formula (I); W = a group for binding X1 and X2 consisting of at least one carbon, oxygen, sulfur, silicon, or nitrogen atom; e1, e2, f1, and f2 = each independently an atom or group selected from the same atoms and gps. as those defined for a1 and a2 in formula (I); x and y = each a compositional wt. ratio and x/y is 90/10-99/1. Also claimed is a method (M) for making a printing plate using (P) by means of an ink jet printing method, in which picture images are formed by discharging (P) as fine droplets onto (B1) surface of (B) that consists of (B1) and (B2) and then the non-image area of (B1) of (B) is subjected to a desensitization treatment by a chemical reaction treatment.

- USE - (P) is suitably used in (M). (P) and (M) are suitably used for plate making by means of an ink jet printing method.
- ADVANTAGE - (P) is excellent in storage stability, redispersibility, and plate wear. The printing plate manufactured using (P) and (M) gives high quality printing images and exhibits excellent plate wear.

PN - US6098545 A 20000808 DW200040 C09D11/10 000pp  
 JP11269416 A 19991005 DW200003 C09D11/00 035pp  
 PR - JP19970349737 19971218  
 PA - (FUJF ) FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 IN - KATO E  
 MC - A12-W07A A12-W07D G02-A04A G05-F03  
 DC - A97 G02 P74 P75  
 IC - B41C1/10 ;B41J2/01 ;B41N1/14 ;C09D11/00 ;C09D11/10  
 AN - 2000-026658 [03]

===== PAJ =====

TI - OIL-BASE INK FOR INK JET PROCESS PRINTING PLATE AND METHOD FOR FORMING PRINTING PLATE BY USING SAME

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oil-base ink improved in dispersion stability, re-dispersibility, storage stability, image reproducibility, and plate wear by selecting an ink for forming a printing plate composed of a water-resistant support and an image receptive layer formed thereon and containing zinc oxide and a binder resin, wherein the resin is prepared by polymerizing a solution containing (A) a monofunctional monomer, (MA) a monofunctional macromonomer, and (P) a dispersion stabilizing resin and granulating the polymer.

- SOLUTION: A printing plate is provided in which the angle of contact of the surface of an image receptive layer with water is 30 deg. or greater, and the non-image area is desensitized. The ink is prepared by dispersing resin particles in a nonaqueous carrier fluid having an electric resistance of  $10^{<9>}$   $\Omega$  cm or above and a permittivity of 3.5 or below. Component A is a monomer which is miscible with the carrier fluid, is soluble in a nonaqueous solution, and is insolubilized therein when polymerized, component MA is a macromonomer having a weight-average molecular weight of  $2 \times 10^{<4>}$  or below and having a main chain represented by formula I (V<0> is -COO- or the like) and having a polymerizable double bond group of formula II (V<1> is -COO- or the like) at either terminal, and component P is a resin being soluble in a nonaqueous solution and containing a comonomer component of formula III (R<1> is a 10-32C alkyl or the like).

PN - JP11269416 A 19991005  
 PD - 1999-10-05  
 ABD - 20000131  
 ABV - 200001  
 AP - JP19980359379 19981217  
 PA - FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 IN - KATO EIICHI  
 I - C09D11/00 ;B41C1/10 ;B41J2/01 ;B41N1/14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269416

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 C 1/10

B 4 1 C 1/10

B 4 1 J 2/01

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平10-359379

(71) 出願人 000005201

(22) 出願日 平成10年(1998)12月17日

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(31) 優先権主張番号 特願平9-349737

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

(32) 優先日 平9(1997)12月18日

真フイルム株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外4名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット式製版用油性インクおよびインクジェット式印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 再分散性、保存安定性、および耐刷性に優れたインクジェット式製版用油性インク及び印刷版の作成方法を提供する。

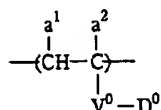
【解決手段】 耐水性支持体上に、酸化亜鉛及び結着樹脂を含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が30°以上である平版印刷用原版の画像受理層上に、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水担体液中に、少なくとも一官能性単量体(A)、単量体(A)と共重合可能な一官能性マクロモノマー(MA)及び重合性二重結合基含有の分散安定用樹脂(P)を含有する溶液を重合造粒することによって得られる樹脂粒子を分散して成る油性インクを用いて、インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して平版印刷版を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に酸化亜鉛および結着樹脂を含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が $30^\circ$ 以上である平版印刷用原版の画像受理層上に、電気抵抗 $10^9\Omega\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水担体液中に、少なくとも樹脂粒子を分散して成る油性インクを液滴状に吐出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して平版印刷版とするインクジェット式印刷版の作成方法に使用されるインクジェット式製版用油性インクにおいて、前記分散樹脂粒子が、(i) 前記非水担体液に対して少なくとも混和性である非水溶媒に可溶であって、重合することにより不溶となる一官能性単量体(A)の少なくとも一種、(ii) 下記一般式(I)で示される単量体相当の繰返し単位を含有する重合体の主鎖の一方の末端にのみ下記一般式(II)で示される重合性二重結合基を結合して成る重量平均分子量が $2 \times 10^4$ 以下である一官能性マクロモノマー(MA)の少なくとも一種、および(iii) 前記非水溶媒に可溶性の下記一般式(III)で示される共重合成分を含有する分散安定用樹脂(P)の少なくとも一種を含有する溶液を重合造粒することにより得られる共重合体樹脂からなることを特徴とするインクジェット式製版用油性インク。

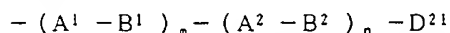
## 【化1】

## 一般式(I)



一般式(I)中、 $\text{V}^0$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{D}^{11})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{D}^{11})-$ 、またはフェニレン基を表す(ここで $\text{D}^{11}$ は水素原子または炭素数1~22の炭化水素基を示し、 $r$ は1~4の整数を示す)。  $a^1$  および  $a^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-\text{COO}-\text{D}^{12}$ 、または炭化水素基を介した $-\text{COO}-\text{D}^{12}$ を表す(ここで $\text{D}^{12}$ は水素原子または置換されてもよい炭化水素基を示す)。  $\text{D}^0$  は、炭素数8~22の炭化水素基または総原子数8以上(但し、炭素原子もしくは窒素原子に直接結合する水素原子は除く)の下記一般式(Ia)で示される置換基を表す。

## 一般式(Ia)

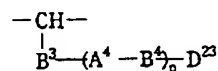


一般式(Ia)中、 $\text{D}^{21}$ は水素原子または炭素数1~22の炭化水素基を表す。  $\text{B}^1$  および  $\text{B}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{D}^{22})-$ 、 $-\text{CON}(\text{D}^{22})-$ または $-\text{N}(\text{D}^{22})\text{CO}-$ を表す(こ

で $\text{D}^{22}$ は上記 $\text{D}^{21}$ と同一の内容を示す)。  $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々置換されていてもよい、下記一般式(Ib)で示される基及び炭素数1~18の炭化水素基のうちから選択される少なくとも1つの基(但し、2つ以上の場合はこれらの式(Ib)の基及び/又は炭化水素基の組合)を表す。

## 【化2】

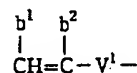
## 一般式(Ib)



一般式(Ib)中、 $\text{B}^3$  および  $\text{B}^4$  は、互いに同じでも異なってもよく、上記 $\text{B}^1$ 、 $\text{B}^2$ と同一の内容を示し、 $\text{A}^4$ は置換されてもよい炭素数1~18の炭化水素基を示し、 $\text{D}^{23}$ は上記 $\text{D}^{21}$ と同一の内容を示す。 $m$ 、 $n$  および  $p$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々0~4の整数を表す。ただし、 $m$  および  $n$  が同時に0になることはない。

## 【化3】

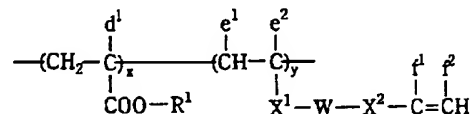
## 一般式(II)



一般式(II)中、 $\text{V}^1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表す。 $b^1$  および  $b^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、式(I)中の $a^1$ 、 $a^2$ と同一の内容を表す。

## 【化4】

## 一般式(III)



式(III)中、 $\text{R}^1$ は炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表す。 $d^1$ は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、各々式

(I)中の $\text{V}^0$ と同一の内容を表す。 $\text{W}$ は、結合基 $\text{X}^1$ と結合基 $\text{X}^2$ とを連結する基で、少なくとも1つの炭素原子、酸素原子、イオウ原子、ケイ素原子または窒素原子からなるものを表す。 $e^1$ 、 $e^2$ 、 $f^1$ および $f^2$ は、互いに同じでも異なってもよく、式(I)中の $a^1$ 、 $a^2$ と同一の内容を表す。 $x$ と $y$ は、共重合体の重量組成比を表し、 $x/y$ は90/10~99/1である。

【請求項2】 耐水性支持体上に酸化亜鉛および結着樹脂を含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が $30^\circ$ 以上である平版印刷用原版の画像受理層上に、請求項1記載の油性インクを液滴状に吐出

してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して平版印刷版とするインクジェット式印刷版の作成方法。

【請求項3】 前記インクジェット方式の画像形成が、静電誘引を利用して行うことを特徴とする請求項2記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【請求項4】 前記耐水性支持体として、少なくとも画像受理層直下の部分が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下の固有電気抵抗値を有する支持体を用いる請求項2又は3記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【請求項5】 前記耐水性支持体として、支持体全体の固有電気抵抗値が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下の支持体を用いる請求項2又は3記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【請求項6】 前記油性インク中に分散されて成る樹脂粒子が、正電荷又は負電荷に荷電されて成る検電性粒子であることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット式製版に用いる油性インクおよびそれを用いた印刷版の作成方法に関し、さらに詳細には、分散安定性、再分散性、保存安定性、画像の再現性、耐刷性に優れた油性インクおよびそれを用いた印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に親水性表面の画像受理層を有する直描型平版印刷原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行い平版印刷版を作成する方法が普及している。

【0003】従来の直描型平版印刷用版材は、耐水化処理を施した紙、プラスチックフィルムなどからなる支持体上に、無機顔料、水溶性樹脂および耐水化剤等を含む画像受容層（ないし画像受理層）を設けたものであり、このような直描型平版印刷用原版上に親油性インクを用いて、タイプライターまたは手書きによって親油性画像を形成するか、あるいは熱転写プリンターでインクリボンから画像を熱溶融転写することで親油性画像を形成することで印刷版とする方法が知られている。

【0004】しかし、このような方法で作成された印刷版は、画像部の機械的強度が充分でなく、印刷すると容易に画像部の欠落を生じてしまう。

【0005】他方、インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。

【0006】このようなインクジェット記録方式としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる、いわゆる電界制御方式、 Piezo素子の振動圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるドロップ・オン・デマンド方

式（圧カバルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるバブル（サーマル）ジェット方式等の各種インクジェット記録方式が提案されており、これらの方式により極めて高精度な画像を得ることができる。

【0007】これらのインクジェット記録方式には主溶媒として水を用いる水性インクと、主溶媒として有機溶剤を用いる油性インクが一般に用いられている。

【0008】これらインクジェットプリンターにより、上記直描型平版印刷用原版に製版することも行われており、このとき分散媒を水とした水性インクも用いられているが、水性インクでは版材上の画像に滲みが生じたり乾燥が遅いために描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号に開示されている。

【0009】しかし、この方法においても実際に製版画質は、滲みが見られ、さらに印刷してみると画像部の滲みが見られ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。

【0010】また、高解像度の製版画像を可能とする微小インク滴を吐出させる吐出部の目詰まりを生じ易いものであった。

【0011】一般的に、インクジェット記録方式はインクをフィルターを通してから吐出部から噴射させるものであるため、この記録方式では吐出部の目詰まり、フィルターの目詰まりを起こしたり、あるいはインクの流動性等が経時的に変化する等その他各種の要因によってインクの吐出異常を起こし易い。

【0012】このインクの吐出異常改良の提案が種々なされており、例えばこのインクの吐出異常は、水性インク組成物のみならず、油性インク組成物にも起こる。油性インク組成物を用いた場合のインクの吐出異常を防止するために、電界制御方式のインクジェット記録方式については、特開昭49-50935号公報に記載されているように、インク組成物の粘度および比抵抗を制御する提案がなされ、また、特開昭53-29808号公報に記載されているようにインク組成物に使用する溶媒の比誘電率および比抵抗を制御する提案もなされている。

【0013】また、一般的なインクジェットプリンター用油性インクの吐出部の目詰り防止として、例えば顔料粒子の分散安定性を向上させる方法（特開平4-25573号、特開平5-25413号、特開平5-65443号等）、インク組成物として特定の化合物を含有させる方法（特開平3-79677号、特開平3-64377号、特開平4-202386号、特開平7-109431号等）等が提案されている。しかし、いずれも、平版印刷版の画像形成に用いても、印刷時の画像の強度が不足で耐刷性が満足されるものではなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、分散安定性、再分散性、保存安定性、画像再現性および耐刷性に優れたインクジェット式製版用油性インクを提供することである。本発明の他の目的は、吐出部およびインク供給経路で目詰まりせず、インク吐出が安定するインクジェット式製版用インクを提供することである。

【0015】本発明の他の目的は、繰り返し使用してもインクジェット記録が安定に行われ、そして耐刷性に優れた平版印刷版を作成するインクジェット式印刷版の作成方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするインクジェット式印刷版の作成方法を提供することである。

【0016】

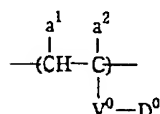
【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(6)の本発明により達成される。

(1) 耐水性支持体上に酸化亜鉛および結着樹脂を含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が $30^\circ$ 以上である平版印刷用原版の画像受理層上に、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水担体液中に、少なくとも樹脂粒子を分散して成る油性インクを液滴状に吐出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して平版印刷版とするインクジェット式印刷版の作成方法に使用されるインクジェット式製版用油性インクにおいて、前記分散樹脂粒子が、  
(i) 前記非水担体液に対して少なくとも混和性である非水溶媒に可溶であって、重合することにより不溶となる一官能性単量体(A)の少なくとも一種、(ii) 下記一般式(I)で示される単量体相当の繰返し単位を含有する重合体の主鎖の一方の末端にのみ下記一般式(II)で示される重合性二重結合基を結合して成る重量平均分子量が $2 \times 10^4$ 以下である一官能性マクロモノマー(MA)の少なくとも一種、および(iii) 前記非水溶媒に可溶性の下記一般式(III)で示される共重合成分を含有する分散安定用樹脂(P)の少なくとも一種を含有する溶液を重合造粒することにより得られる共重合体樹脂からなることを特徴とするインクジェット式製版用油性インク。

【0017】

【化5】

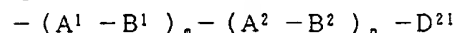
一般式(I)



【0018】一般式(I)中、 $\text{V}^0$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{D}^{11})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{D}^{11})-$ 、またはフェニレン基を表す(ここで $\text{D}^{11}$ は水素原子

または炭素数1～22の炭化水素基を示し、 $r$ は1～4の整数を示す)。  $\text{a}^1$  および  $\text{a}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-\text{COO}-\text{D}^{12}$ 、または炭化水素基を介した $-\text{COO}-\text{D}^{12}$ を表す(ここで $\text{D}^{12}$ は水素原子または置換されてもよい炭化水素基を示す)。  $\text{D}^0$  は、炭素数8～22の炭化水素基または総原子数8以上(但し、炭素原子もしくは窒素原子に直接結合する水素原子は除く)の下記一般式(Ia)で示される置換基を表す。

【0019】一般式(Ia)

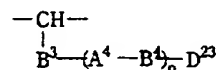


【0020】一般式(Ia)中、 $\text{D}^{21}$ は水素原子または炭素数1～22の炭化水素基を表す。  $\text{B}^1$  および  $\text{B}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{D}^{22})-$ 、 $-\text{CON}(\text{D}^{22})-$ または $-\text{N}(\text{D}^{22})\text{CO}-$ を表す(ここで $\text{D}^{22}$ は上記 $\text{D}^{21}$ と同一の内容を示す)。  $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、各々置換されていてもよい、下記一般式(Ib)で示される基及び炭素数1～18の炭化水素基のうちから選択される少なくとも1つの基(但し、2つ以上の場合はこれらの式(Ib)の基及び/又は炭化水素基の組合)を表す。

【0021】

【化6】

一般式(Ib)

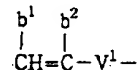


【0022】一般式(Ib)中、 $\text{B}^3$  および  $\text{B}^4$  は、互いに同じでも異なってもよく、上記 $\text{B}^1$ 、 $\text{B}^2$ と同一の内容を示し、 $\text{A}^4$ は置換されてもよい炭素数1～18の炭化水素基を示し、 $\text{D}^{23}$ は上記 $\text{D}^{21}$ と同一の内容を示す。 $m$ 、 $n$ および $p$ は、互いに同じでも異なってもよく、各々0～4の整数を表す。ただし、 $m$ および $n$ が同時に0になることはない。

【0023】

【化7】

一般式(II)



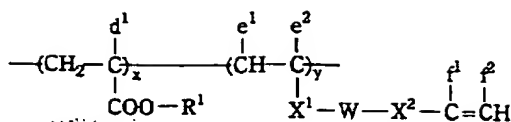
【0024】一般式(II)中、 $\text{V}^1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表す。 $\text{b}^1$  および  $\text{b}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、式(I)中の $\text{a}^1$ 、 $\text{a}^2$ と同一の内容を表す。

【0025】

【化8】



## 一般式 (III)



【0026】式(III)中、R<sup>1</sup>は炭素数10～32のアルキル基またはアルケニル基を表す。d<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、各々式(I)中のV<sup>0</sup>と同一の内容を表す。Wは、結合基X<sup>1</sup>と結合基X<sup>2</sup>とを連結する基で、少なくとも1つの炭素原子、酸素原子、イオウ原子、ケイ素原子または窒素原子からなるものを表す。e<sup>1</sup>、e<sup>2</sup>、f<sup>1</sup>およびf<sup>2</sup>は、互いに同じでも異なってもよく、式(I)中のa<sup>1</sup>、a<sup>2</sup>と同一の内容を表す。xとyは、共重合体の重量組成比を表し、x/yは90/10～99/1である。

【0027】(2) 耐水性支持体上に酸化亜鉛および結着樹脂を含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が30°以上である平版印刷用原版の画像受理層上に、上記(1)記載の油性インクを液滴状に吐出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して平版印刷版とするインクジェット式印刷版の作成方法。

(3) 前記インクジェット方式の画像形成が、静電誘引を利用して行うことを特徴とする上記(2)記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【0028】(4) 前記耐水性支持体として、少なくとも画像受理層直下の部分が10<sup>10</sup>Ωcm以下の固有電気抵抗値を有する支持体を用いる上記(2)又は(3)記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

(5) 前記耐水性支持体として、支持体全体の固有電気抵抗値が10<sup>10</sup>Ωcm以下の支持体を用いる上記(2)又は(3)記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

(6) 前記油性インク中に分散されて成る樹脂粒子が、正電荷又は負電荷に荷電されて成る検電性粒子であることを特徴とする上記(2)～(5)のいずれかに記載のインクジェット式印刷版の作成方法。

【0029】本発明は、平版印刷用原版の画像受理層上に、油性インクをインクジェット法で吐出して画像を形成し、非画像部を不感脂化処理して平版印刷版とするものであり、用いる油性インクは、分散安定性・再分散性・保存安定性に優れ、また得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

## 【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明に用いられる油性インクについて詳細に説明する。本発明に用いる電気抵抗10<sup>9</sup>Ωcm以上、且つ誘電率3.5以下の油性インクの非水担体液としては、好ましくは直鎖状もしくは分枝状

の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素または芳香族炭化水素、およびこれらのハロゲン置換体を用いることができる。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L（アイソパー；エクソン社の商品名）、シェルゾール70、シェルゾール71（シェルゾール；シェルオイル社の商品名）、アムスコOMS、アムスコ460溶剤（アムスコ；スピリッツ社の商品名）等を単独又は混合して用いることができる。なお、このような非水担体液の電気抵抗の上限値は10<sup>16</sup>Ωcm程度であり、誘電率の下限値は1.85程度である。

【0031】本発明に係る油性インクにおける最も重要な構成成分である非水系分散樹脂粒子（以下、ラテックス粒子と称することもある）は、非水溶媒中において、ランダム共重合体の共重合成分として、一官能性単量体（A）と共重合可能となる重合性二重結合基を含有して成る上記非水溶媒に可溶性の分散安定用樹脂（P）の存在下に、単量体（A）の少なくとも一種及び特定の置換基を含有する繰り返し単位を含むマクロモノマー（M<sub>A</sub>）の少なくとも一種を重合することによって造粒されたものである。

【0032】ここで、非水溶媒としては、基本的には、前記油性インクの担体液に混和するものであれば使用可能である。

【0033】すなわち、分散樹脂粒子を製造するに際して用いる溶媒としては、前記担体液に混和するものであればよく、好ましくは直鎖状もしくは分枝状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびこれらのハロゲン置換体等が挙げられる。例えばヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L、シェルゾール70、シェルゾール71、アムスコOMS、アムスコ460溶剤等を単独あるいは混合して用いることができる。

【0034】これらの非水溶媒とともに、混合して使用できるその他の有機溶媒としては、アルコール類（例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、フッ化アルコール等）、ケトン類（例えば、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等）、カルボン酸エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、安息香酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エーテル類（例えば、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロ

・フラン、ジオキサン等)、ハロゲン化炭化水素類(例えば、クロロホルム、ジクロロエタン、メチルクロロホルム等)等が挙げられる。

【0035】これらの混合して使用する有機溶媒は、重合造粒後、加熱、あるいは減圧下で留去することが望ましいが、ラテックス粒子分散物として、油性インクに持ちこまれても、インクの液抵抗が $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上、誘電率が3.5以下という条件を満足できる範囲であれば問題とならない。

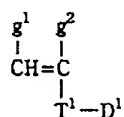
【0036】通常、樹脂分散物製造の段階で担体液と同様の溶媒を用いる方が好ましく、前述の如く、直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0037】本発明における一官能性単量体(A)は、非水溶媒には可溶であるが重合することによって不溶化する一官能性単量体であればいずれでもよい。具体的には、例えば下記一般式(IV)で表される単量体が挙げられる。

【0038】

【化9】

一般式(IV)



【0039】式(IV)中、 $T^1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHOCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(W^1)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(W^1)-$ またはフェニレン基(以下、フェニレン基を「 $-\text{Ph}-$ 」と記載することもある。なお、フェニレン基は1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレン基を包含する。)を表す。ここで、 $W^1$ は、水素原子または炭素数1~8の置換されていてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ジメチルベンジル基、フロロベンジル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基等)を表す。

【0040】 $D^1$ は水素原子または炭素数1~6の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-ニトロエチル

基、2-メトキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-エトキシエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、N, N-ジエチルアミノエチル基、トリメトキシシリルプロピル基、3-ブロモプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-フルフリルエチル基、2-チエニルエチル基、2-ピリジルエチル基、2-モルホリノエチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、2-ホスホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、2-カルボキシアミドエチル基、3-スルホアミドプロピル基、2-N-メチルカルボキシアミドエチル基、シクロペンチル基、クロロシクロヘキシル基、ジクロロヘキシル基等)を表す。

【0041】 $g^1$ および $g^2$ は互いに同じでも異なってもよく、各々前記一般式(I)における $a^1$ または $a^2$ と同一の内容を表す。

【0042】具体的な一官能性単量体(A)としては、例えば、炭素数1~6の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、モノクロロ酢酸、トリフロロプロピオン酸等)のビニルエステル酸あるいはアリルエステル類;アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸の炭素数1~4の置換されてもよいアルキルエステル類またはアミド類(アルキル基として例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-フロロエチル基、トリフロロエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-ベンゼンスルホニルエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル基、2-カルボキシエチル基、2-ホスホエチル基、4-カルボキシブチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-フルフリルエチル基、2-ピリジニルエチル基、2-チエニルエチル基、トリメトキシシリルプロピル基、2-カルボキシアミドエチル基等);スチレン誘導体(例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、メトキシメチルスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、ビニルベンゼンカルボキシアミド、ビニルベンゼンスルホアミド等);アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸;マレイン酸、イタコン酸の環状酸無水物;アクリロニトリル;メタクリロニトリル;重合性二重結合基含有のヘテロ環化合物(具体的には、例えば高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」、p175~184、培風館(1986年

刊)に記載の化合物、例えば、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、ビニルチオフェン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルオキサゾリン、ビニルチアゾール、N-ビニルモルホリン等)等が挙げられる。単量体(A)は二種以上を併用してもよい。

【0043】次に、本発明に用いられる一官能性マクロモノマー(MA)についてさらに説明する。

【0044】一官能性マクロモノマー(MA)は、前記一般式(I)で示される繰返し単位からなる重合体の主鎖の一方の末端にのみ前記一般式(II)で示される重合性二重結合基を結合してなる重量平均分子量が $2 \times 10^4$ 以下のマクロモノマーである。

【0045】一般式(I)および(II)において $a^1$ 、 $a^2$ 、 $V^0$ 、 $D^0$ 、 $b^1$ および $b^2$ に含まれる炭化水素基は各々示された炭素数(未置換の炭化水素基としての)を有するが、これら炭化水素基は置換されていてもよい。

【0046】一般式(I)において、 $V^0$ で示される置換基中の $D^{11}$ は水素原子のほか、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレニル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)または炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロトキシフェニル基、デシロキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル

基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、プロトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)が挙げられる。

【0047】 $V^0$ が $-Ph-$ (フェニレン基)を表す場合、ベンゼン環は、置換基を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基等)等が挙げられる。

【0048】 $a^1$ 及び $a^2$ は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-COO-D^{13}$ 、または $-CH_2COO-D^{13}$ ( $D^{13}$ は、水素原子または炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基もしくはアリール基を表し、これらは置換されていてもよく、具体的には、上記 $D^{11}$ について説明したものと同様の内容を示す)を表す。

【0049】 $D^0$ が炭素数8~22の炭化水素基を表す場合、具体的には、上記した $D^{11}$ について説明したものと同様の内容を表す。

【0050】 $D^0$ が総原子数8以上(但し、炭素原子もしくは窒素原子に直接結合する水素原子は除く)の前記一般式(Ia)で示される置換基を表す場合について詳しく説明する。

【0051】 $A^1$ および $A^2$ は、前記式(Ib)で示される基及び炭素数1~18の炭化水素基(炭化水素基として、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基が挙げられ、具体例としては $D^{11}$ において挙げた具体例と同様の内容が挙げられる)のうちから選択される少なくとも1つの基を表す(但し、2つ以上の場合はこれらの式(Ib)の基及び/又は炭化水素基の任意の組み合わせを表す)。

【0052】 $A^1$ および $A^2$ について更に具体例を挙げると、これらは、 $-C(D^{31})(D^{32})-$ ( $D^{31}$ 、 $D^{32}$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子等を表す)、 $-(CH=CH)-$ 、フェニレン基( $-Ph-$ )、シクロヘキシレン基〔以下、シクロヘキシレン基を「 $-C_6H_{10}-$ 」で表し、「 $-C_6H_{10}-$ 」は1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基を包含する〕、前記式(Ib)で示される基等の原子団の任意の組み合わせで構成されるものである。

【0053】 $D^0$ が総原子数8以上の一般式(Ia)で示される置換基を表す場合、式(I)中の結合基〔 $-V^0-(A^1-B^1)-$ 、 $-(A^2-B^2)-$ 、 $-D^{21}$ 〕において、 $V^0$ から $D^{21}$ (すなわち、 $V^0$ 、 $A^1$ 、 $B^1$ 、 $A^2$ 、 $B^2$ 、 $D^{21}$ )で構成される「連結主鎖」はその連結

主鎖を構成する原子数の総和が8以上であることが好ましい。

【0054】ここで、「連結主鎖」を構成する原子数とは、例えば、 $V^0$  が  $-COO-$  や  $-CONH-$  を表す場合、オキソ基(=O基)や水素原子はその原子数として含まれず、連結主鎖を構成する炭素原子、エーテル型酸素原子、窒素原子はその原子数として含まれることを意味する( $D^0$  にて規定される総原子数とは異なる)。従って、 $-COO-$  や  $-CONH-$  は原子数2として数えられる。同時に、 $D^{21}$  が  $-C_9H_{19}$  を表す場合、水素原子はその原子数として含まれず、炭素原子は含まれる。従って、この場合は原子数9として数えられる。

【0055】なお、 $A^1$ 、 $A^2$  が前記式(Ib)で示される基を有する場合における  $[-B^3-(A^4-B^4)_p-D^{23}]$  基も前記「連結主鎖」に含まれる。

【0056】以上のような一般式(I)で示される単量体相当の繰返し単位において、 $D^0$  が前記一般式(Ia)で示される置換基を表す場合、すなわち、繰返し単位成分内に少なくとも2以上の特定の極性基を含有する場合、より具体的には、下記の繰返し単位を例として挙げることができる。なお、下記式(1)~(19)中、各記号は以下の内容を表す。

【0057】 $r_1$  :  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-Cl$  または  $-CN$ 、

$r_2$  :  $-H$  または  $-CH_3$

$l$  : 2~10の整数、

$p$  : 2~6の整数、

$q$  : 2~4の整数、

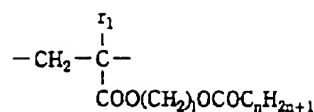
$m$  : 1~12の整数、

$n$  : 4~18の整数、

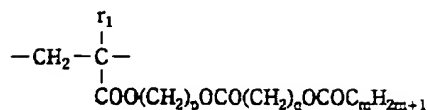
【0058】

【化10】

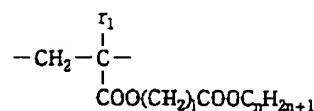
(1)



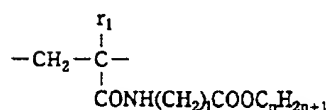
(2)



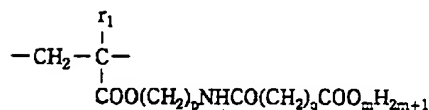
(3)



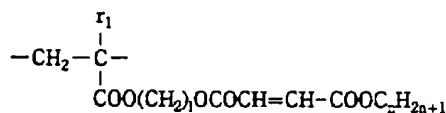
(4)



(5)



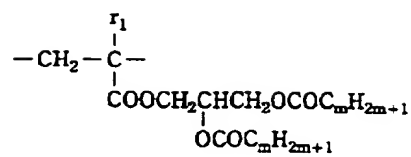
(6)



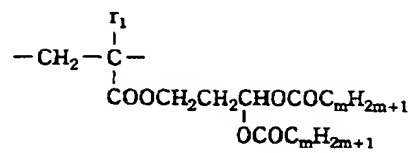
【0059】

【化11】

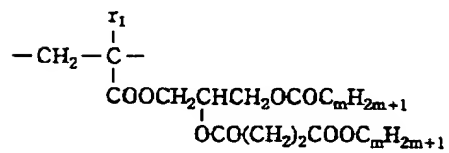
(7)



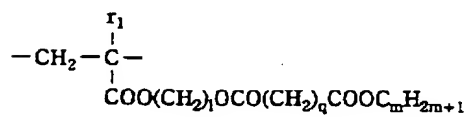
(8)



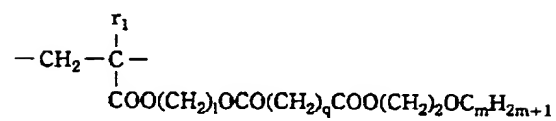
(9)



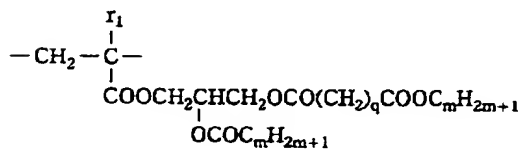
(10)



(11)

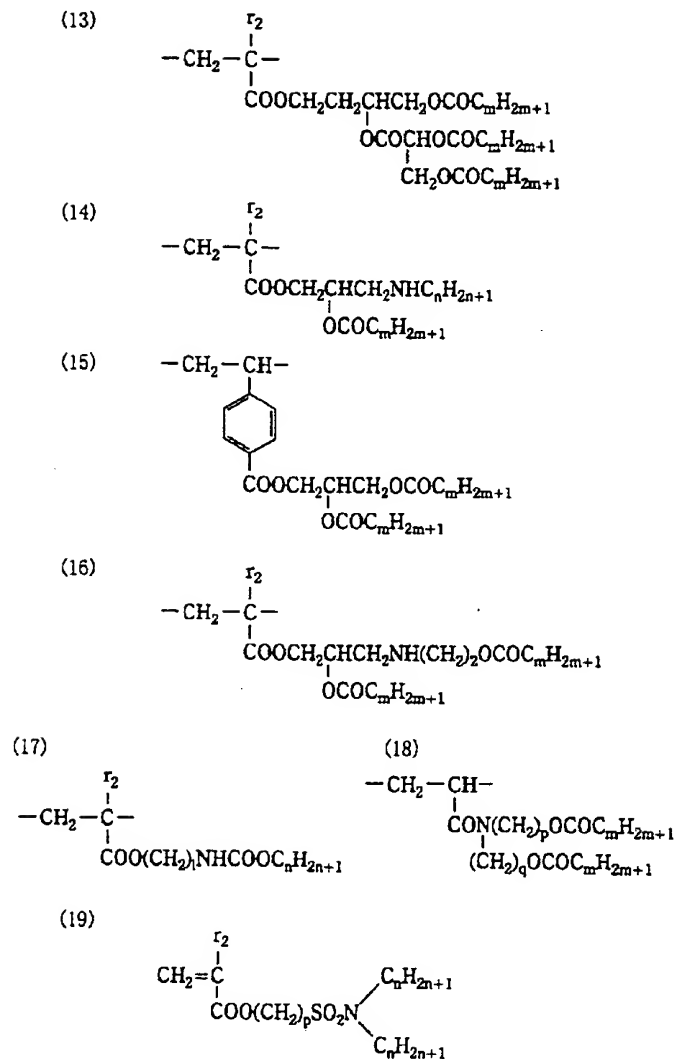


(12)



【0060】

【化12】



【0061】本発明に供されるマクロモノマー（MA）は、上述のように、一般式（I）で示される単量体に相当する繰り返し単位からなる重合体主鎖の一方の末端にのみ、一般式（II）で示される重合性二重結合基が、直接結合するか、あるいは、任意の連結基を介して結合された化学構造を有するものである。

【0062】式（II）中、 $V^1$  は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ またはフェニレン基を表す。ここでフェニレン基の具体的な態様は、式（I）中の $V^0$ におけるフェニレン基と同一の内容を表す。

【0063】 $b^1$  および  $b^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、式（I）中の  $a^1$  または  $a^2$  と同義であり、同一の内容を表す。式（II）の  $b^1$  および  $b^2$  のいずれか一方が水素原子であることがより好ましい。

【0064】式（I）成分と式（II）成分を連結する基としては、炭素-炭素結合（一重結合あるいは二重結合）、炭素-ヘテロ原子結合（ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、ケイ素原子

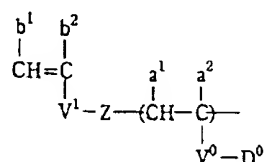
等）、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合の原子団の任意の組合せて構成されるものである。

【0065】本発明のマクロモノマー（MA）のうち好ましいものは下記一般式（V）で示される如きものである。

【0066】

【化13】

一般式（V）



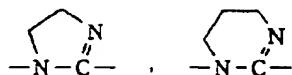
【0067】一般式（V）中、Z以外は、式（I）および（II）中の各記号と同一の内容を表す。

【0068】Zは、単なる結合または、 $-\text{C}(D^{41})$  ( $D^{42}$ )  $-\text{C}(D^{41}, D^{42})$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基（例え

ば、メチル基、エチル基、プロピル基等を示す]、  
 $(\text{CH}=\text{CH})-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$  (シクロヘキシレン  
 基)、 $-\text{Ph}-$  (フェニレン基)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}$   
 $\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{D}^{43})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{C}$   
 $\text{ON}(\text{D}^{43})-$ 、 $-\text{SON}(\text{D}^{43})-$ 、 $-\text{NHCOO}$   
 $-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{Si}(\text{D}^{43})(\text{D}^{44})-$  ( $\text{D}^{43}$ 、 $\text{D}^{44}$ は、各々独立に、水素原子、前記 $\text{D}^{11}$ と同様の  
 内容を表す炭化水素基を示す)、下記に示す連結基等の  
 原子団から選ばれた単独の連結基等の原子団から選ば  
 れた単独の連結基もしくは任意の組合せで構成された連結  
 基を表す。

【0069】

【化14】



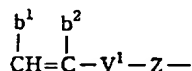
【0070】式(V)において、 $a^1$ 、 $a^2$ 、 $b^1$ 、 $b^2$ 、 $V^0$  および  $V^1$  の各々について、特に好ましい例を  
 以下に示す。 $V^0$  としては、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、  
 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$  または  $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  が、  
 $V^1$  としては前記のものがすべてが、 $a^1$ 、 $a^2$ 、 $b^1$ 、 $b^2$  としては水素原子またはメチル基が挙げられ  
 る。

【0071】以下に、一般式(V)中における下記一般  
 式(II')で示される部分の具体的な例を示す。しか  
 し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

【化15】

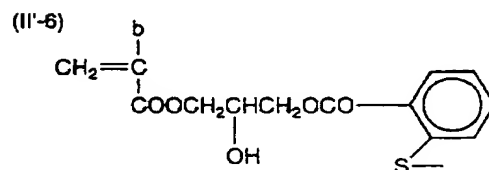
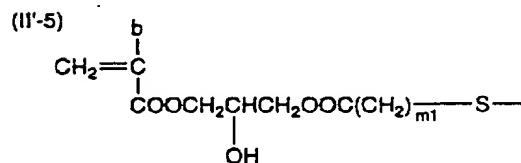
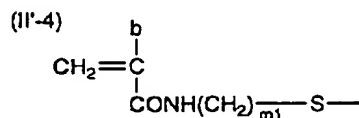
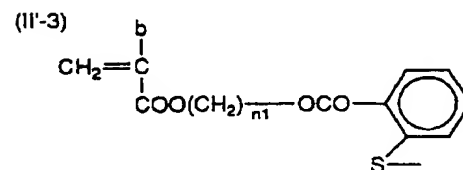
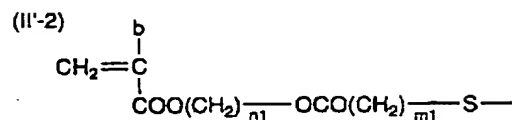
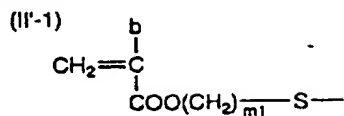
一般式(II')



【0073】以下において、 $b$ は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$   
 を、 $m_1$ は1~12の整数を、 $n_1$ は2~12の整数を  
 示す。

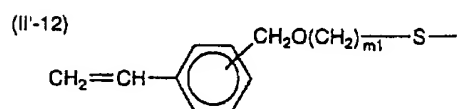
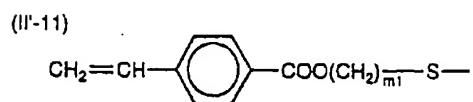
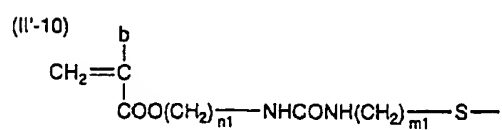
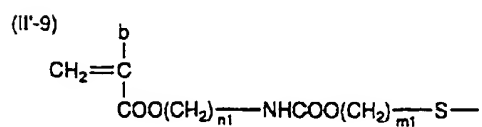
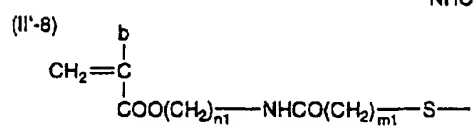
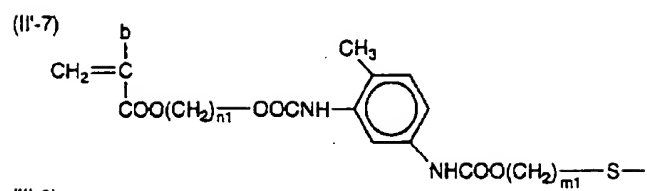
【0074】

【化16】



【0075】

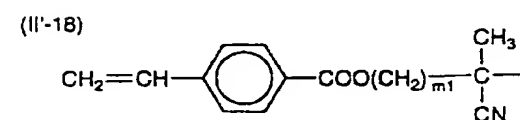
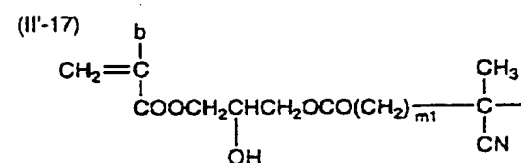
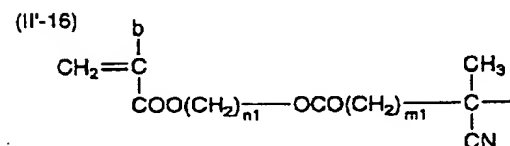
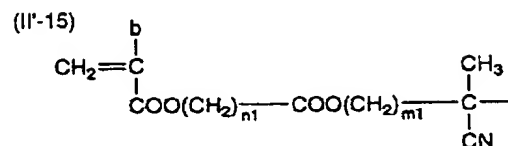
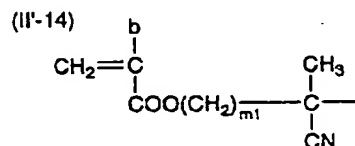
【化17】



【0076】

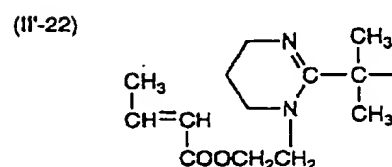
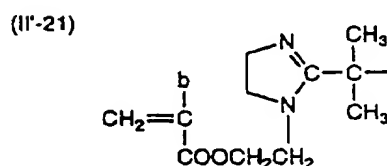
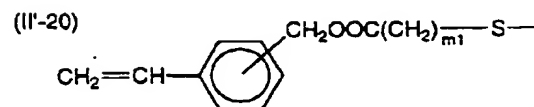
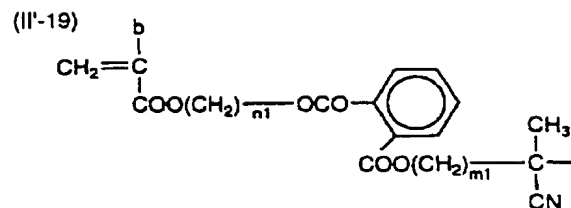
【化18】





【0077】

【化19】



【0078】また、本発明に供されるマクロモノマー（MA）の重合成分において、一般式（I）で示される単量体相当の繰返し単位とともに、他の繰返し単位を共重合成分として含有してもよい。

【0079】他の共重合成分としては、一般式（I）の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体であればいずれの化合物でもよい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸等の不飽和カルボン酸およびこれら不飽和カルボン酸のエステル類またはアミド類、炭素数1~22の脂肪酸ビニルエステル類あるいはアリルエステル類、ビニルエーテル類、スチレンおよびスチレン誘導体、重性二重結合基含有のヘテロ環化合物等が挙げられる。

【0080】具体的には、例えば前記した単量体（A）で例示した化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0081】マクロモノマー（MA）の繰返し単位の総和において、一般式（I）で示される単量体相当の繰返し単位成分は、全体の60重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは80~100重量%である。

【0082】本発明のマクロモノマー（MA）は重量平均分子量が好ましくは $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ である。

【0083】本発明のマクロモノマー（MA）は、従来

公知の合成方法によって製造することができる。例えば、①アニオン重合あるいはカチオン重合によって得られるリビングポリマーの末端に種々の試薬を反応させてマクロモノマーにする。イオン重合法による方法、②分子中に、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基を含有した重合開始剤及び／又は連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合して得られる末端反応性基結合のオリゴマーと種々の試薬を反応させて、マクロモノマーにするラジカル重合法による方法、③重付加あるいは重縮合反応により得られたオリゴマーに上記ラジカル重合方法と同様にして、重合性二重結合基を導入する重付加縮合法による方法等が挙げられる。

【0084】具体的には、P.Dreyfuss & R.P.Quirk, *Encycl.Polym.Sci.Eng.*, 7, 551(1987)、P.F.Rempp & E.Franta, *Adv.Polym.Sci.*, 58, 1(1984)、V.Percec, *Appl.Polym.Sci.*, 285, 95 (1984)、R.Asami, M.Takari, *Makromol.Chem.Suppl.*, 12, 163(1985)、P.Rempp et al., *Makromol.Chem.Suppl.*, 8, 3 (1984)、川上雄資「化学工業」38, 56(1987)、山下雄也「高分子」31, 988 (1982)、小林四郎「高分子」30, 625 (1981)、東村敏延「日本接着協会誌」18, 536 (1982)、伊藤浩一「高分子加工」35, 262 (1986)、東貴四郎、津田隆「機能材料」1987, No.10, 5等の総説及びそれに引用の文献・特許等に記載の方法に従って合成することができる。

【0085】上記した分子中に反応性基を含有した重合開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸クロライド)、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、2, 2'-アゾビス(2-シアノペンタノール)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオアミド]、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオアミド]、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、2, 2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオン

アミジン]等のアゾビス系化合物が挙げられる。

【0086】また、分子中に特定の反応性基を含有した連鎖移動剤としては、例えば、該反応性基あるいは該反応性基に誘導しうる置換基含有のメルカプト化合物(例えば、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、メルカプトフェノール、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプト-3-ピリジノール等)、又は該反応性基あるいは該反応性基に誘導しうる置換基含有のヨード化アルキル化合物(例えば、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2-ヨードエタノール、2-ヨードエタンスルホン酸、3-ヨードプロパンスルホン酸等)等が挙げられる。好ましくはメルカプト化合物が挙げられる。

【0087】これらの連鎖移動剤あるいは重合開始剤の使用量は、各々、全単量体100重量部に対して好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~10重量部である。本発明の分散樹脂は、単量体(A)および一官能性マクロモノマー(MA)の各々少なくとも1種以上からなり、重要なことは、これら単量体から合成された樹脂が非水溶媒に不溶であることであり、これにより所望の分散樹脂を得ることができる。

【0088】より具体的には、不溶化する単量体(A)に対して、一官能性マクロモノマー(MA)を0.1~20重量%使用することが好ましく、さらには0.3~15重量%使用することが好ましい。

【0089】非水溶媒中で、単量体を重合して生成した該溶媒不溶の重合体を安定な樹脂分散物とするために用いられる本発明の分散安定用樹脂(P)について説明する。

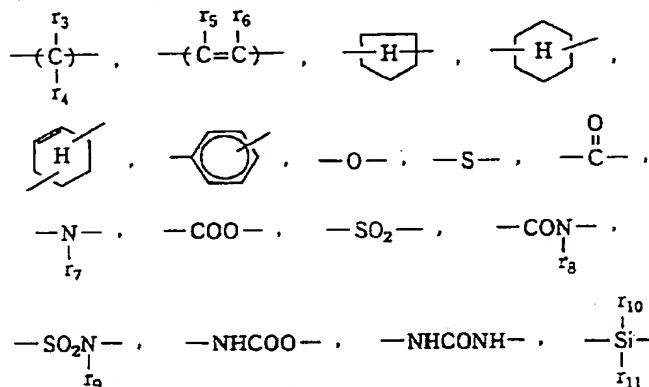
【0090】本発明に用いられる分散安定用樹脂(P)は、前記一般式(III)で示される、少なくとも前記非水溶媒に可溶性となる共重合成分(X成分)側鎖の末端に、単量体(A)と共重合可能な重合性二重結合基を含有して成る共重合成分(Y成分)を含有するランダム共重合体で該非水溶媒に可溶性な樹脂である。一般式(II)においてX成分は、樹脂(P)中に2種以上含有しているもよい。

【0091】式(III)中、R<sup>1</sup>は炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状で

も分岐状でもよい。具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、ドコセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0092】 $d^1$ は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）を表し、好ましくは水素原子またはメチル基を表す。

【0093】 $X^1$ および $X^2$ は、各々、式(I)中の $V^0$ と同一の内容を表す。 $W$ は、結合基 $X^1$ と結合基 $X^2$ とを



【0096】 $[r_3 \sim r_6]$ は各々、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）等を示す。 $r_7 \sim r_9$ は各々、水素原子、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）等を示す。 $r_{10} \sim r_{11}$ は各々、水素原子、炭素数1~8の炭化水素基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、トリル基等）または $-Or_{12}$ （ $r_{12}$ は、 $r_{10}$ における炭化水素基と同一の内容を示す）を表す）等が挙げられる。

【0097】また、ヘテロ環基としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子等のヘテロ原子含有の複素環（例えばチオフェン環、ピリジン環、ピラン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、フラン環、ピペリジン環、ピラジン環、ピロール環、ピペラジン環等）等が挙げら

れる。連結する基で、少なくとも1つの炭素原子、酸素原子、イオウ原子、ケイ素原子または窒素原子からなるものを表す。

【0094】結合基としては炭素-炭素結合（一重結合あるいは二重結合）、炭素-ヘテロ原子結合（ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、ケイ素原子等）、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合の原子団、ヘテロ環基等の任意の組み合わせて構成されるものである。例えば、上記原子団としては、

【0095】

【化20】

れる。

【0098】一般式(III)中のY成分において、結合基： $[-X^1-W-X^2-]$ で構成される連結主鎖は、原子数の総和が8以上から構成されるものが好ましい。連結主鎖の原子数としては、例えば、 $X^1$ が $-COO-$ や $-CONH-$ を表す場合、オキシ基(=O基)や水素原子はその原子数として含まれず、連結主鎖を構成する炭素原子、エーテル型酸素原子、窒素原子はその原子数として含まれる。従って、 $-COO-$ や $-CONH-$ は原子数2として数えられる。

【0099】以下に、重合性二重結合基を含む繰り返し単位(Y成分)についての具体例を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。下記式中、各記号は以下の内容を表す。

【0100】

【化21】

$e_1$  : -H又は-CH<sub>3</sub>

$e_2$  : -H、-CH<sub>3</sub>、-Cl又は-CN

$k_1$  : 4~12の整数、  $k_2$  : 2~6の整数

$L_1$  :  $-\text{CH}=\overset{\overset{f_1}{|}}{\text{CH}}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

$L_2$  :  $-\text{CH}=\overset{\overset{f_1}{|}}{\text{CH}}-$ 、 $-\overset{\overset{f_2}{|}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

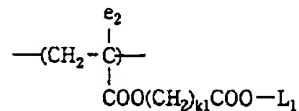
$f_1$  : -H又は-CH<sub>3</sub>

$f_2$  : -CH<sub>3</sub>、-Cl又は-CN

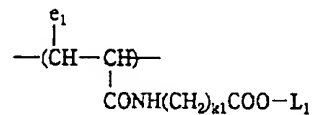
【0101】

【化22】

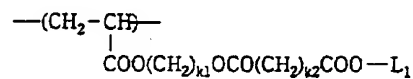
(Y-1)



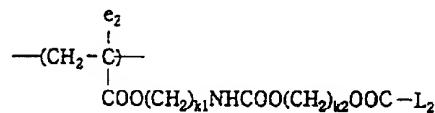
(Y-2)



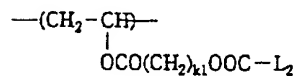
(Y-3)



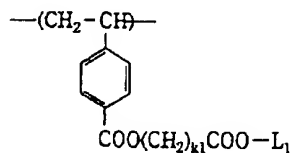
(Y-4)



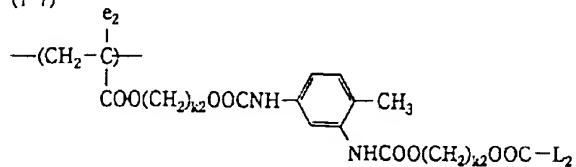
(Y-5)



(Y-6)



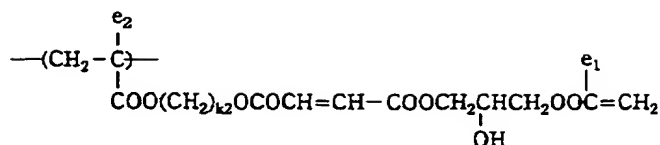
(Y-7)



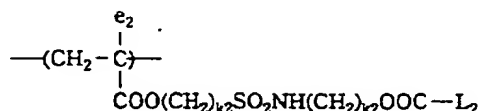
【0102】

【化23】

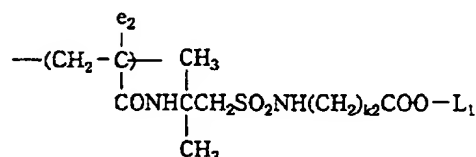
(Y-8)



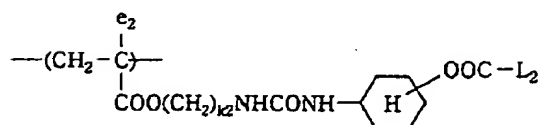
(Y-9)



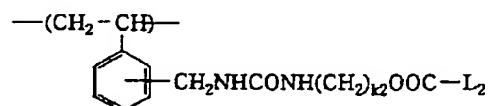
(Y-10)



(Y-11)



(Y-12)



【0103】本発明の分散安定用樹脂(P)は、従来公知の合成方法によって容易に合成することができる。すなわち、樹脂中に、重合性二重結合基を含有した共重合成分(Y成分)を導入する方法としては、予め「特定の反応性基」(例えば-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、-SH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-COCl、-SO<sub>2</sub>Cl、エポキシ基等)を含有した単量体を一般式(III)におけるX成分に相当する単量体とともに重合反応させた後に、重合性二重結合基を含有する反応性試薬を反応させた後、高分子反応により重合性反応性基を導入する方法が挙げられる。

【0104】具体的には、P.Dreyfuss & R.P.Quirk Encycl. Polym. Sci. Eng., 7, 551 (1987)、中條善樹、山下雄也「染料と薬品」、30, 232 (1985)、上田明、永井進「化学と工業」、60, 57 (1986)、P.F.Rempp & E.Franta, Advances in Polymer Science, 58, 1 (1984)、伊藤浩一「高分子加工」、35, 262 (1986)、V.Percec, Applied Polymer Science, 285, 97 (1984)等の総説およびそれに引用の文献等に記載の方法に従って重合性二重結合基を導入することができる。

【0105】また他の方法としては、ラジカル重合反応における共重合反応性が異なる二官能性単量体を用いて、X成分に相当する単量体とともに重合反応させて、ゲル化反応を生じることなく一般式(III)で示される共重合体を合成する特開昭60-185962号記載の方法等が挙げられる。

【0106】一般式(III)で示される樹脂において、X成分とY成分の存在割合は、90/10~99/1重量比であり、好ましくは92/8~98/2重量比である。この範囲内において、重合造粒反応時において、反応混合物のゲル化あるいは、生成する樹脂粒子の粗大粒径化を生じることなく且つ得られた粒子の分散安定性・再分散安定性が良好となる。

【0107】また、本発明に供される分散安定用樹脂(P)は、一般式(III)で示される各繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(III)の各々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。しかし、多くても全重合成分(100重量部の)中の20重量

部を超えない範囲で用いられることが好ましい。20重量部以下において、分散樹脂粒子の良好な分散安定性が得られる。

【0108】本発明に用いられる分散安定用樹脂(P)は、有機溶媒に可溶性であり、具体的には、トルエン溶媒100重量部に対して、温度25℃において、分散安定用樹脂が少なくとも5重量部以上溶解するものが好ましい。

【0109】本発明の分散安定用樹脂(P)の重量平均分子量(Mw)は、 $2 \times 10^4 \sim 10 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $3 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ である。

【0110】本発明で用いられる分散樹脂粒子を製造するには、一般に、前述のような分散安定用樹脂(P)、単量体(A)およびマクロモノマー(MA)とを非水溶媒中で過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、ブチルリチウム等の重合開始剤の存在下に加熱重合させればよい。具体的には、①分散安定用樹脂(P)、単量体(A)およびマクロモノマー(MA)の混合溶液中に重合開始剤を添加する方法、②分散安定用樹脂(P)を溶解した溶液中に単量体(A)およびマクロモノマー(MA)を重合開始剤とともに滴下してゆく方法、あるいは、③分散安定用樹脂(P)全量と単量体(A)およびマクロモノマー(MA)の一部を含む混合溶液中に、重合開始剤とともに残りの単量体(A)およびマクロモノマー(MA)を任意に添加する方法、④非水溶媒中に、分散安定用樹脂(P)、単量体(A)およびマクロモノマー(MA)の混合溶液を、重合開始剤とともに任意に添加する方法等があり、いずれの方法を用いても製造することができる。

【0111】単量体(A)およびマクロモノマー(MA)の総量は、非水溶媒100重量部に対して、10～100重量部程度であり、好ましくは10～80重量部である。分散安定用樹脂(P)は上記で用いられる全単量体100重量部に対して、3～25重量部であり、好ましくは5～20重量部である。

【0112】重合開始剤の量は全単量体の0.1～10重量%が適切である。また、重合温度は40～180℃程度が好ましく、より好ましくは50～120℃である。反応時間は3～15時間が好ましい。

【0113】反応に用いた非水溶媒中に、前記したアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒を併用した場合あるいは、重合造粒化される単量体(A)の未反応物が残存する場合、該溶媒あるいは単量体の沸点以上に加熱して留去するかあるいは、減圧留去することによって除くことが好ましい。

【0114】以上の如くして本発明により製造された非水系分散樹脂粒子は、微細かつ粒度分布が均一な粒子として存在する。その平均粒径は、好ましくは0.1～1.0μm、より好ましくは0.2～0.8μmである。この粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製

商品名)により求めることができる。

【0115】また、本発明の分散樹脂の平均分子量(Mw)は好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、より好ましくは $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ である。また本発明の分散樹脂は、その熱物性として、ガラス転移点が15℃～80℃または軟化点35℃～120℃が好ましく、より好ましくはガラス転移点20℃～60℃または軟化点38℃～90℃である。

【0116】本発明の油性インクは分散樹脂粒子の分散安定性、再分散性、保存安定性に優れ、且つ、画像形成後の迅速な定着性が良好で、印刷時にも十分な強度が保たれ高耐刷性を示す。即ち、非常に安定な分散性を示し、特に記録装置内において、長く繰り返し使用しても分散性がよく、且つ再分散も容易であり、装置の各部に付着し汚れを生じることが全く認められない。さらには、インク画像形成後の、加熱等で迅速処理で定着すると、容易に平版印刷版用原版の画像受理層表面に強固な被膜が形成され、良好な定着性を示した。そのことにより、オフセット印刷においても、多数枚の印刷(高耐刷性)が可能となる。

【0117】以上のような効果をもたらす本発明の油性インクは、本発明によって供される不溶性ラテックスによって可能となる。

【0118】本発明の分散樹脂粒子は、重合造粒反応時に該分散安定用樹脂(P)が不溶性樹脂粒子と化学結合している。該樹脂粒子の結合した樹脂(P)は非水溶媒に可溶性であることから、非水系ラテックスの分散安定化、いわゆる立体反発効果をもたらす。

【0119】さらに、特定の置換基を有するマクロモノマー(MA)は、重合造粒時に不溶化する単量体(A)と共重合するが、マクロモノマー(MA)中に含有される特定の置換基部分は、非水系分散重合によって粒子を形成することから、非水溶媒との親和性が良好となるように設計されていることにより、粒子構造の内部にもぐり込んでいるよりも分散媒との溶媒和性が良好なため、粒子構造の界面(表面)部分に配向し、その結果として、分散安定用樹脂(P)とともに粒子表面の分散媒との親和性を向上させて、粒子間の凝集を防止する効果が著しく高められているものと推定される。これらのことにより不溶性粒子の凝集・沈殿が抑制され、再分散性が著しく向上するものと考えられる。

【0120】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の版を検版する等のために着色成分として色材を含有させることが好ましい。

【0121】色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0122】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラ

ック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ヒリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、アルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0123】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノ染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノ染料、ナフトキノ染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油性染料が好ましい。

【0124】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.05～5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0125】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合の方法の1つとしては、特開昭57-48738号などに記載されている如く、分散樹脂物を、好ましい染料で染色する方法がある。あるいは、他の方法として、特開昭53-54029号などに開示されている如く、分散樹脂物と染料を化学的に結合させる方法があり、あるいは、また、特公昭44-22955号等に記載されている如く、重合造粒法で製造する際に、予め色素を含有した単量体を用い、色素含有の共重合体とする方法がある。

【0126】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子（あるいは色材粒子）は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。

【0127】これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139～148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497～505頁（コロナ社、1988年刊）、原崎勇次「電子写真」16（No. 2）、44頁（1977年）等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0128】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特公平6-19596号、特公平6-19595号、特公平6-23865号、特公平4-51023号、特開平2-13965号、特開昭60-185963号等に

記載されている。

【0129】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001～1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ より低くなると良質の連続階調画像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0130】本発明の検電性樹脂粒子を含有する油性インクは、静電界を印加して、静電誘引力を利用する電界制御方式のインクジェット記録方式において、好ましく用いられる。この場合、油性インクの吐出のされ易さがより向上する。

【0131】本発明の印刷版の作成方法について説明する。

【0132】まず、本発明に供せられる耐水性支持体上に、酸化亜鉛および結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版について説明する。

【0133】画像受理層は、酸化亜鉛と結着樹脂とを含有し、その表面の疎水性の程度が、水との接触角で $30^\circ$ 以上である。画像受理層の水との接触角は、常温で印刷用原版の表面に蒸留水 $2\mu\text{l}$ を乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触計（CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定することができる。この値が小さい程、水への濡れ性がよく、親水的であることを示す。

【0134】水との接触角が上記の範囲であれば、前記したような画像部の強度が充分保持され、かつ細線、細文字、網点等の画像の乱れを生じない鮮明な画像が形成される。インク受容性を考慮すれば、好ましくは $40^\circ \sim 130^\circ$ 、さらに好ましくは $50^\circ \sim 120^\circ$ 、特に好ましくは $55^\circ \sim 110^\circ$ である。

【0135】これに対し、特開昭54-117203号に開示のものは、油性インクを用いたインクジェット方式を用いているが、本発明と異なり印刷用原版の画像受理層表面は親水性であり、水との接触角は $40^\circ$ 以下である。そして、このようなものでは本発明に比べ、画像再現性が著しく劣り、耐刷性も著しく低下する。

【0136】本発明において、画像受理層表面の平滑性は、ベック平滑度で30（秒/10cc）以上であることが好ましく、より好ましくは45～300（秒/10cc）である。表面が平滑な画像受理層を用いることにより、画像の欠損等を生じない鮮明な画像が形成されるとともに、画像部と画像受理層との密着性も密着面積の向上効果により向上し、耐刷性も数千枚以上と著しく向上する。

【0137】ここで、ベック平滑度は、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形の

ガラス板上に、試験片を一定圧力(1kg/cm<sup>2</sup>)で押しつけ、減圧下で一定量(10cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0138】本発明に供される酸化亜鉛は、例えば日本顔料技術協会編「新版顔料便覧」319頁、(株)誠文堂、(1968年刊)に記載のように、酸化亜鉛、亜鉛華、湿式亜鉛華あるいは活性亜鉛華として市販されているもののいずれでもよい。

【0139】即ち、酸化亜鉛は、出発原料および製造方法により区分され、乾式法としてのフランス法(間接法)、アメリカ法(直接法)および湿式法と呼ばれるものがあり、例えば、正同化学(株)、堺化学(株)、白水化学(株)、本荘ケミカル(株)、東邦亜鉛(株)、三井金属工業(株)等の各社から市販されているものが挙げられる。

【0140】また、酸化亜鉛の画像受理層における含有量は75~90重量%程度が好ましい。酸化亜鉛量が少なすぎると不感脂化処理による画像受理層表面の親水化が不充分となり、あまり多くなると必要な結着樹脂量が確保できなくなって好ましくない。

【0141】本発明の画像受理層に供される結着樹脂は、前記したように、酸化亜鉛とともに画像受理層を構成し、その表面の接触角が前記の所定の範囲となるような疎水性樹脂であり、その樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、好ましくは10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup>、より好ましくは5×10<sup>3</sup>~5×10<sup>5</sup>である。また、この樹脂のガラス転移点は好ましくは0℃~120℃、より好ましくは10~90℃である。

【0142】具体的には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、アクリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0143】本発明の画像受理層には、上記した成分とともに、他の構成成分を含有させてもよい。

【0144】含有されていてもよい他の成分としては、酸化亜鉛以外の無機顔料があり、このような無機顔料としては、例えば、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、シリカ、アルミナ等が挙げられる。これらの他の無機顔料を併用する場合は、本発明の酸化亜鉛に対して、20重量%をこえない範囲で用いることができる。

【0145】更には、画像受理層の不感脂化向上のために、特開平4-201387号、同4-223196号、同4-319491号、同5-58071号、同4-

-353495号、同5-119545号各公報等に記載の特定の官能基を含有するアクリル酸樹脂粒子等の樹脂粒子を含有させてもよい。これらの樹脂粒子は通常球状であり、その平均粒径は0.1~2μmであることが好ましい。樹脂粒子の含有量は画像受理層の全組成物中20重量%以下が好ましい。

【0146】これらの他の無機顔料あるいは樹脂粒子が上記の使用範囲の中で用いられることで不感脂化処理による非画像部の不感脂化(親水性)が充分になされ、印刷物の地汚れが抑制され、また画像部が画像受理層と十分に密着し、印刷枚数が多くなっても画像の欠損を生じることなく十分な耐刷性を得ることができる。

【0147】画像受理層中の顔料(酸化亜鉛も含む)/結着樹脂の割合は、一般に顔料100重量部に対して、結着樹脂が10~25重量部の割合であり、好ましくは13~22重量部の割合である。この範囲において、本発明の効果がより有効に発現するとともに、印刷時における膜強度の保持あるいは不感脂化処理時の高い親水性の維持がなされる。

【0148】その他、画像受理層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館(1986年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0149】本発明では、画像受理層中での架橋反応を促進させるために、必要に応じて反応促進剤を添加してもよい。

【0150】架橋反応が官能基間の化学結合を形成する反応様式の場合には、例えば有機酸類(酢酸、プロピオン酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)、フェノール類(フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、シアノフェノール、プロモフェノール、ナフトール、ジクロロフェノール等)、有機金属化合物(アセチルアセトナートジルコニウム塩、アセチルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトンコバルト塩、ジラウリン酸ジブトキシル等)、ジチオカルバミン酸化合物(ジエチルジチオカルバミン酸塩等)、チウラムジスルフィド化合物(テトラメチルチウラムジスルフィド等)、カルボン酸無水物(無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ブチルコハク酸無水物、3,3',4,4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノンジ無水物、トリメリット酸無水物等)等が挙げられる。架橋反応が重合性反応様式の場合には、重合開始剤が用いられ、例えば過酸化物、アゾビス系化合物等が挙げられる。

【0151】結着樹脂は、画像受理層組成物を塗布した後、光および/または熱硬化されることが好ましい。熱硬化を行なうためには、例えば、乾燥条件を従来の画像



受理層作製時の乾燥条件より厳しくする。例えば、乾燥条件を高温度および/または長時間とするか、あるいは塗布溶剤の乾燥後、更に加熱処理することが好ましい。例えば60℃～150℃で5～120分間処理する。上述の反応促進剤を併用すると、より穏やかな条件で処理することができる。

【0152】また、樹脂中の特定の官能基を光硬化してもよく、光照射で硬化する方法としては、化学的活性光線で光照射する工程を入れるようにすればよい。化学的活性光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線などいずれでもよいが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nmから波長50nm範囲の光線である。一般には低圧、高圧あるいは超高压の水銀ランプ、ハロゲンランプなどが用いられる。光照射の処理は通常5cm～50cmの距離から10秒～10分間の照射で充分に行なうことができる。

【0153】本発明における画像受理層の厚さは、1 $\mu\text{m}^2$ 当りの画像受理層組成物の塗布量（乾燥後）で示して3～30g程度とすることが好ましい。また、この画像受理層は通常3～5vol%、好ましくは10～40vol%程度の空隙率を有するものがよい。

【0154】本発明の画像受理層は、耐水性支持体上に設けられる。耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板等で、その厚さが0.1～3mm、特に0.1～1mmのものが好ましい。また、厚みが80 $\mu\text{m}$ ～200 $\mu\text{m}$ の耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙、またはプラスチックフィルム等も好ましく用いられる。

【0155】上記耐水性支持体は、導電性を有するものであることが好ましく、少なくともその画像受理層の直下の部分が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下の固有電気抵抗値を有するものであることが好ましい。上記の固有電気抵抗値は、より好ましくは $10^8\Omega\text{cm}$ 以下であり、この抵抗値が小さければ小さい程好ましい。

【0156】紙、フィルム等の基体上に支持体の画像受理層の直下の部分に上記のような導電性を持たせるには、カーボンブラック等の導電性フィラーと結着剤からなる層を塗布したり、金属箔を貼り付けたり、金属を蒸着したりする方法が挙げられる。

【0157】一方、支持体全体が導電性を有するものとしては、塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性紙、カーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属板等が挙げられる。

【0158】上記の導電性の範囲内において、電界制御式インクジェット記録において帯電したインク滴が画像受理層上に付着した際に該インク滴の電荷が速やかに接

地面を通して消失し、乱れを生じない鮮明な画像が形成される。なお、固有電気抵抗値（体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる）の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。

【0159】さらに、支持体全体が導電性を有するものについて説明する。例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その両面に耐水性を有する導電性層を設けることにより得られる。

【0160】本発明において、基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また原紙の厚さとしては80 $\mu\text{m}$ ～200 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0161】次に導電層について説明する。

【0162】導電性層の形成は、導電性フィラーと結着剤を含む層を上記導電性紙の両面に塗布することにより達成される。塗布される導電性層の厚さは、5 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0163】導電性フィラーとしては、粒子状のカーボンブラック、グラファイト、例えば銀、銅、ニッケル、真鍮、アルミ、銅、ステンレスなどの金属粉、酸化スズ粉末、フレーク状のアルミまたはニッケル、繊維状の炭素などがあげられる。

【0164】一方、結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。

【0165】導電性層を形成する他の方法として、導電性の薄膜をラミネートすることがあげられる。導電性薄膜としては、例えば金属箔、導電性プラスチックフィルムなどを用いることができる。さらに具体的には、金属箔ラミネート材としてアルミ箔、導電性プラスチックフィルムのラミネート材としては、カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂などがあげられる。アルミ箔としては、硬質および軟質のどちらでも良く、厚みは5 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0166】カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂のラミネートは押し出しラミネート法が好ましい。押し出しラミネート法とは、ポリオレフィンを熱溶解し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。ラミネート層の厚みは、10 $\mu\text{m}$ ～30 $\mu\text{m}$ が好ましい。支持体全体が導電性を有するものとして、基

体として導電性を有するプラスチックフィルムや、金属板を用いる場合は、耐水性が満たされていればそのまま使用できる。

【0167】導電性を有するプラスチックフィルムとしては、例えば炭素繊維やカーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたポリプロピレン、ポリエステルフィルムなどが、また金属板としては、アルミニウムなどが使用できる。基体の厚みは80 $\mu$ m～200 $\mu$ mが好ましい。80 $\mu$ m未満では印刷版としての強度が不足し、200 $\mu$ mを超えると描画装置内での搬送性などのハンドリング性が低下する。

【0168】次に、導電性を有する層を設ける構成について説明する。

【0169】耐水性基体としては前述の耐水性支持体を用いることができる。

【0170】基体上に導電性層を形成する方法としては、上記の支持体全体が導電性を有する場合で述べた方法が使用できる。すなわち該基体の一つの面に導電性フィラーと結着剤を含む層を厚さ5 $\mu$ m～20 $\mu$ mで塗布する、または金属箔、あるいは導電性を有するプラスチックフィルムをラミネートすることにより得られる。上記以外の方法として、例えばプラスチックフィルムにアルミ、スズ、パラジウム、金などの金属蒸着膜を設けても良い。以上のようにして固有電気抵抗が10<sup>10</sup> $\Omega$ cm以下の導電性を有する耐水性支持体を得ることができる。

【0171】本発明では、支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性がベック平滑度で300(秒/10cc)以上、更に900～3000(秒/10cc)に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000～3000(秒/10cc)であることが好ましい。支持体表面のベック平滑度も前述の方法で測定できる。

【0172】支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性を上記値に規制することによって、画像再現性および耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理層自体の表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部の画像受理層への密着性が向上するためと考えられる。

【0173】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば支持体上に前述した導電性層、アンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、その導電性層、アンダー層、オーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が十分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。

【0174】上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法によ

り、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0175】また、本発明では上記のように支持体と画像受理層との間に耐水性および層間接着性を向上する目的でアンダー層を、また画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層(裏面層)を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が150～700(秒/10cc)の範囲であることが好ましい。これにより、印刷版をオフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版が正確に印刷機にセットされる。

【0176】このような支持体のアンダー層とバックコート層の平滑度をそれぞれに調整する場合には、例えばアンダー層形成後に一旦カレンダー処理を行ない、バックコート層形成後再度カレンダー処理をするというように、カレンダー処理の工程を複数回実施したり、また、アンダー層およびバックコート層の例えば顔料の割合・粒度等の組成上の調整とカレンダー処理条件の調整との組合わせにより平滑度をコントロールすることが望ましい。

【0177】このようなアンダー層やバックコート層は、樹脂、顔料等を含有する塗液を支持体上に塗布・乾燥したり、ラミネートすることにより形成される。ここで使用される樹脂は適宜選択して用いられる。具体的には、前述の導電性層に供せられる樹脂と同様のものが挙げられる。

【0178】また、顔料としてはクレイ、カオリン、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、雲母類等が挙げられる。これら顔料は所望の平滑度を達成するために、その粒度を適宜選択して用いることが好ましく、バックコート層においてはアンダー層と比べて低めの平滑度が要求されることから、粒度の大きめのもの、具体的には0.5～10 $\mu$ m程度の粒度の顔料が好ましく用いられる。なお、上記のような顔料は樹脂100重量部に対して、80～200重量部の割合で使用されるのが好ましい。なお、前述のアンダー層およびバックコート層は優れた耐水性を得るために、例えばメラミン系樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン系樹脂等の耐水化剤を含有することが効果的である。なお、上記の粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)写真により測定することができる。また、粒子が球状でないときは投影面積を円に換算して求めた直径である。

【0179】本発明に用いられる平版印刷用原版を作るには一般に、支持体の一方の面に、必要であればアンダー層成分を含む溶液を塗布乾燥してアンダー層を形成し、さらに必要であれば他方の面にバックコート層成分を含む溶液を塗布乾燥してバックコート層を形成した後、画像受理層成分を含む塗布液を塗布乾燥して画像受理層を形成すればよい。なお、バックコート層の塗布量は、1～

30g/m<sup>2</sup>、特に6~20g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0180】さらに好ましくは、アンダー層もしくはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90~130μmの範囲、好ましくは100~120μmの範囲である。

【0181】次に、前記した平版印刷用原版（以下「マスター」とも称する）上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0182】図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0183】図1のように、まず、マスター2に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。こうしてマスター2に画像が形成される。

【0184】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0185】インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0186】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0187】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

【0188】例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20μm幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40μmのドットの印字をマスター2上に形成するこ

とができる。

【0189】以上のようにして、平版印刷用原版上に、油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成した後、不感脂化処理液で表面処理して非画像部を不感脂化して印刷版が作成される。

【0190】酸化亜鉛の不感脂化は、従来よりこの種の不感脂化処理液として、フェロシアン塩、フェリシアン塩を主成分とするシアン化合物含有処理液、アンミンコバルト錯体、フィチン酸およびその誘導体、グアニジン誘導体を主成分としたシアンフリー処理液、亜鉛イオンとキレートを形成する無機酸あるいは有機酸を主成分とした処理液、あるいは水溶性ポリマーを含有した処理液等が知られている。

【0191】例えば、シアン化合物含有処理液として、特公平44-9045号、同46-39403号、特開昭52-76101号、同57-107889号、同54-117201号等に記載のものが挙げられる。

【0192】フィチン酸系化合物含有処理液としては、特開昭53-83807号、同53-83805号、同53-102102号、同53-109701号、同53-127003号、同54-2803号、同54-44901号等に記載のものが挙げられる。

【0193】コバルト錯体等の金属錯体系化合物含有処理液としては、特開昭53-104301号、同53-140103号、同54-18304号、特公平43-28404号に記載のものが挙げられる。

【0194】無機または有機酸含有処理液としては、特公昭39-13702号、同40-10308号、同43-28408号、同40-26124号、特開昭51-118501号等に記載のものが挙げられる。グアニジン化合物含有処理液としては、特開昭56-111695号等に記載のものが挙げられる。

【0195】水溶性ポリマー含有の処理液としては、特開昭52-126302号、同52-134501号、同53-49506号、同53-59502号、同53-104302号、特公昭38-9665号、同39-22263号、同40-763号、同40-2202号、特開昭49-36402号等に記載のものが挙げられる。

【0196】以上のいずれの不感脂化処理においても、画像受理層中の酸化亜鉛がイオン化して亜鉛イオンとなり、このイオンが不感脂化処理液中のキレートを形成する化合物とキレート化反応を生じ、亜鉛キレート化合物を形成し、これが表面層中に沈着して親水化されるものと考えられている。不感脂化処理は通常室温（15℃~35℃程度）で2~60秒程度行なう。この印刷版を用いて湿し水を使用してオフセット印刷が数千枚程度可能である。

【0197】

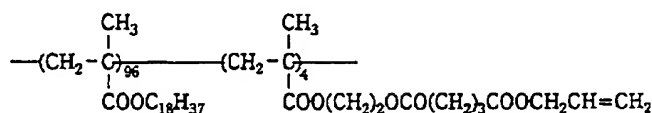
【実施例】以下に本発明の分散安定用樹脂の製造例、ラ

テックス粒子の製造例および実施例を示し、本発明の効果を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0198】分散安定用樹脂(P)の合成例1:樹脂[P-1]

オクタデシルメタクリレート96g、4-(2-メタクロイルオキシエチルオキシカルボニル)酪酸4g、及びトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下、温度75℃に加熱した。開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(略称:A. I. B. N.) 1.5gを加え4時間反応し、続けて、A. I. B. N. 0.8gを加えて温度80℃に加熱し、4時間反応した。反応混合物を、温度25℃に冷却した後、攪拌下にアリルアルコール6gを加えて、続けてジシクロヘキシルジカル

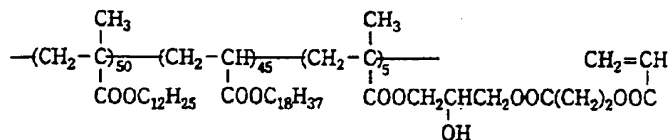
樹脂[P-1]



【0201】分散安定用樹脂(P)の合成例2:樹脂[P-2]

ドデシルメタクリレート50g、オクタデシルアクリレート45g、グリシジルメタクリレート5g及びトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加熱した。A. I. B. N. を1.8g加え4時間反応し、更にA. I. B. N. を0.5g加え3時間、更にA. I. B. N. を0.3g加え3時間反応した。次に、この反応溶液に3-アクリロイルオキシブ

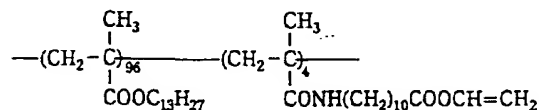
樹脂[P-2]



【0203】分散安定用樹脂(P)の合成例3:樹脂[P-3]

トリデシルメタクリレート96g、11-メタクリルアミドウンデカン酸4g及びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加熱した。A. I. B. N. を1.0g加え4時間反応し、更にA. I. B. N. を0.5g加え3時間、更にA. I. B. N. を0.3g加え3時間反応した。温度40℃迄冷却し0.2gのヒドロキノンを添加した。更に酢酸

樹脂[P-3]



【0205】分散安定用樹脂(P)の合成例4:樹脂

ポジミド(略称D. C. C.) 10g、4-(N, N-ジエチルアミノ)ピリジン0.1gおよび塩化メチレン30gの混合溶液を1時間で滴下した。さらにこのまま3時間反応し、反応を完結させた。次に、この反応混合物に80%酢酸を10g加え1時間攪拌した後、不溶物を分別し、溶液をメタノール2.5リットル中に再沈した。沈澱物を回収後、再びトルエン200gに溶解し、不溶物を分別した後、母液をメタノール1リットル中に再沈した。沈澱物を回収し、乾燥した。

【0199】得られた重合体の収量は70gでMwは $5 \times 10^4$ であった(G. P. C. によるポリスチレン換算値。以下同様)。

【0200】

【化24】

ロビオン酸6g、N, N-ジメチルドデシルアミン1.0g及びト-ブチルハイドロキノロン0.5gを加え、温度100℃にて、10時間攪拌した。冷却後この反応溶液をメタノール2リットル中に再沈し、白色粉末を82g得た。重合体の重量平均分子量(Mw)は $4 \times 10^4$ であった。

【0202】

【化25】

ビニル6.9g、酢酸水銀0.05gを加えて2時間反応させた。温度を再び70℃にあげ100%硫酸 $7.5 \times 10^{-3}$ mlを添加して、6時間反応した。反応後、反応液に0.04gの酢酸ナトリウム三水和物を添加してよく攪拌してから4.5リットルのメタノールに投入して再沈精製し、やや褐色を帯びた粘調物75gを得た。重合体のMwは、 $5.3 \times 10^4$ であった。

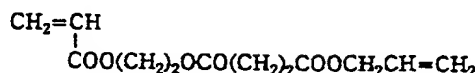
【0204】

【化26】

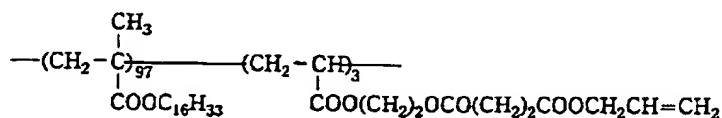
【P-4】

ヘキサデシルメタクリレート97g、下記構造の単量体(Y-1)3g及びイソデカン400gの混合溶液を窒素気流下、温度70℃に加温した。攪拌下、2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A. I. V. N.)1.5gを加えて4時間反応させた。続けて、A. I. V. N. 0.8gを加えて3時間、更にA.

単量体(Y-1)



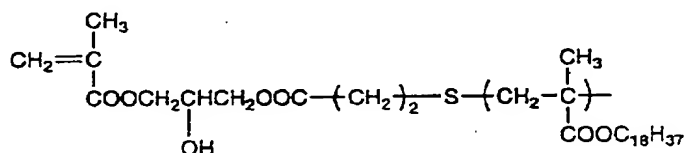
樹脂[P-4]



【0207】マクロモノマー(MA)の製造例1:マクロモノマー(MA-1)

オクタデシルメタクリレート100g、3-メルカプトプロピオン酸2gおよびトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度70℃に加温した。2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(略称A. I. B. N.)を1.0g加え4時間反応し、更にA. I. B. N. を0.5g加え3時間、更にA. I. B. N. を0.3g加え3時間反応した。次に、この反応溶液にグリシジルメタクリレート8g、N,N-ジメチルド

マクロモノマー(MA-1)



【0209】マクロモノマー(MA)の製造例2~11:マクロモノマー(MA-2)~(MA-11)  
マクロモノマー(MA)の製造例1において、オクタデシルメタクリレートのみを下記表1に相当する化合物に代えた他は、製造例1と同様にして反応してマクロモノ

I. V. N. 0.5g加えて3時間反応した。得られた溶液の固形分濃度は、19.9重量%であった。得られた重合体のMwは、 $4 \times 10^4$ であった。

【0206】

【化27】

デシルアミン1.0g及びp-ブチルヒドロキノン0.5gを加え、温度100℃にて、10時間攪拌した。冷却後この反応溶液をメタノール2リットル中に再沈し、白色粉末を82g得た。重合体の重量平均分子量(Mw)は $1 \times 10^4$ であった(重量平均分子量は、G. P. C. 法によるポリスチレン換算値を表わす。以下同じ)。

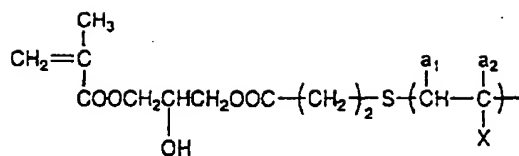
【0208】

【化28】

マー(MA-2)~(MA-11)を合成した。得られた各マクロモノマーの重合平均分子量は $9 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ の範囲であった。

【0210】

【表1】



マクロモノマー MAの製造例	マクロ モノマー MA	a1/a2	X
2	MA-2	-H/-CH <sub>3</sub>	$\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$
3	MA-3	-H/-CH <sub>3</sub>	$\text{COOC}_{13}\text{H}_{27}$
4	MA-4	-H/-CH <sub>3</sub>	$\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$
5	MA-5	-H/-H	$\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$
6	MA-6	-H/-CH <sub>3</sub>	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
7	MA-7	-H/-CH <sub>3</sub>	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$
8	MA-8	-H/-H	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$
9	MA-9	-H/-H	$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCOC}_8\text{H}_{13}$ $\text{OCOC}_8\text{H}_{13}$
10	MA-10	-H/-CH <sub>3</sub>	$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCOC}_5\text{H}_{11}$ $\text{OCOCH}_3$
11	MA-11	-H/-H	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$

【0211】マクロモノマー (MA) の製造例 12 : マクロモノマー (MA-12)

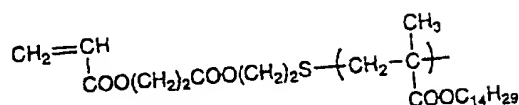
テトラデシルメタクリレート 100 g、チオエタノール 2 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度 70℃ に加温した。A. I. B. N. を 1.0 g 加え 4 時間反応した。更に、A. I. B. N. を 0.5 g 加え 3 時間、その後、更に A. I. B. N. を 0.3 g 加え 3 時間反応した。この反応溶液を、室温に冷却し、2-カルボキシエチルアクリレート 8 g を加え、これにジシクロヘキシルカルボジイミド (略称 D. C. C. ) を 12.7 g 及び塩化メチレン 60 g の混合溶液を 1 時間で滴下した。ト-ブチルハイドロキノン 1.0 g を加え、そのまま 4 時間撹拌した。

【0212】析出した結晶を濾別して得た濾液を、メタノール 2 リットル中に再沈した。沈澱した油状物をデカンテーションで捕集し、これを塩化メチレン 150 ml に溶解し、メタノール 1 リットル中に再度再沈した。油状物を捕集し、減圧乾燥して、収量 60 g で、Mw が  $8 \times 10^3$  の重合体を得た。

【0213】

【化 29】

マクロモノマー (MA-12)



【0214】マクロモノマー (MA) の製造例 13 ~ 15 : マクロモノマー (MA-13) ~ (MA-15) マクロモノマー (MA) の製造例 12 において、メタクリレートモノマー (テトラデシルメタクリレートに相当) 及び不飽和カルボン酸 (2-カルボキシエチルアクリレートに相当) を各々代えて、製造例 12 と同様にし、下記表 2 のマクロモノマーを各々製造した。60 ~ 70 g で得られた各マクロモノマーの重合平均分子量は  $7 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$  の範囲であった。

【0215】

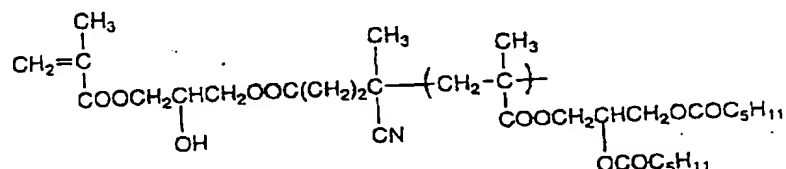
【表 2】

マクロモノマー MAの製造例	マクロモノマー MA	マクロモノマー(MA)の化学構造
13	MA-13	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{S}-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-) \\ \text{COOC}_{20}\text{H}_{41} \end{array}$
14	MA-14	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\left[ (\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_{50} (\text{CH}_2-\text{CH}-)_{50} \right] \\ \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \quad \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$ <p>(重量比)</p>
15	MA-15	$\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{l} \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{S}-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-) \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$

【0216】マクロモノマー (MA) の製造例16 : マクロモノマー (MA-16)

2, 3-ジヘキサノイルオキシプロピルメタクリレート 100 g、テトラヒドロフラン150 g及びイソプロピルアルコール50 gの混合溶液を窒素気流下に、温度75℃に加熱した。4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) (略称: A. C. V.) を5.0 g加え5時間反応し、更にA. C. V. を1.0 g加えて4時間反応した。冷却後、反応溶液をメタノール1.5リットル中に再沈し、油状物をデカンテーションで捕集し、減圧乾燥

マクロモノマー(MA-16)



【0219】樹脂粒子の製造例1 : 樹脂粒子 [L-1] 分散安定用樹脂 [P-1] 10 g、酢酸ビニル100 g、マクロモノマー (MA-1) 4 gおよびアイソパーHを342 gの混合溶液を、窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加熱した。重合開始剤として2, 2'-アゾビス (イソバレロニトリル) (略称A. I. V. N.) を1.5 g加え、3時間反応し、さらに、A. I. V. N. を0.8 gを加え、2時間反応した。続けてA. I. B. N. を0.5 gを加え、温度を80℃に加熱して3時間反応した後、温度を100℃に上げ、減圧後2

した。収量は85 gであった。

【0217】この油状物50 g、グリシジルメタアクリレート15 g、N, N-ジメチルドデシルアミン1.0 g、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール) 1.0 gおよびトルエン100 gの混合物を、温度100℃で15時間撹拌した。冷却後、この反応液を石油エーテル1リットル中に再沈し、白色の粉末63 gを得た。重量平均分子量は $7 \times 10^3$ であった。

【0218】

【化30】

0 mmHg下で2時間撹拌し未反応のモノマーを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率98%で平均粒径0.40 μmのラテックスであった。粒径はCAPA-500 (堀場製作所 (株) 製) で測定した。

【0220】上記白色分散物の一部を遠心分離器 (回転機 $1 \times 10^4$  r.p.m. 回転時間1時間) にかけて、沈降した樹脂粒子分を捕集、乾燥し、該樹脂粒子の重量平均分子量 (Mw) とガラス転移点 (Tg) を測定したところ、Mwは、 $3 \times 10^5$  (G. P. Cによるポリスチレン換

算値。以下同様)、Tgは38℃であった。

【0221】樹脂粒子の製造例2：樹脂粒子〔L-2〕分散安定用樹脂〔P-2〕12gとアイソパーHを177gの混合溶液を、窒素気流下撹拌しながら温度60℃に加温した。メチルメタクリレート40g、メチルアクリレート60g、マクロモノマー（MA-5）3g、アイソパーGを200gおよびA. I. V. N. を1.0gの混合液を2時間で滴下し、そのまま2時間撹拌した。さらに、A. I. V. N. を0.5g加え温度75℃に加温して3時間撹拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率99%で平均粒径0.38μmのラテックスであった。樹脂粒

子のMwは $1 \times 10^5$ 、Tgは38℃であった。

【0222】樹脂粒子の製造例3～6：樹脂粒子〔L-3〕～〔L-6〕

樹脂粒子の製造例1において、分散安定用樹脂〔P-1〕10gの代わりに、樹脂〔P-4〕を11g用い、酢酸ビニル（単量体A）およびマクロモノマー（MA-1）の代わりに下記表3に記載の各単量体（A）およびマクロモノマー（MA）を用いた他は、上記製造例1と全く同様にして本発明の樹脂粒子〔L-3〕～〔L-6〕を製造した。

【0223】

【表3】

表-3

製造例	樹脂粒子 (L)	単量体 (A)	マクロモノマー (MA)	樹脂粒子のTg
3	L-3	酢酸ビニル 80g プロピオン酸ビニル 20g	MA-1 3g	32℃
4	L-4	酢酸ビニル 95g クロトン酸 5g	MA-16 4g	43℃
5	L-5	酢酸ビニル 90g N-ビニルピロリドン 10g	MA-6 4g	45℃
6	L-6	酢酸ビニル 82g ビニル酢酸 8g 酪酸ビニル 10g	MA-9 5g	35℃

【0224】各樹脂粒子の重合率は93～98%で、平均粒径は0.35～0.40μmの範囲内でかつ単分散性が良好であった。各樹脂粒子分のMwは $8 \times 10^4$ ～ $1 \times 10^5$ の範囲内であった。

【0225】樹脂粒子の製造例7～15：樹脂粒子〔L-7〕～〔L-15〕

樹脂粒子の製造例2において、分散安定用樹脂〔P-2〕12gの代わりに、樹脂〔P-3〕11gを用い、

単量体（A）（すなわちメチルメタクリレートとメチルアクリレート）、マクロモノマー（MA-5）の代わりに下記表4に記載の化合物をそれぞれ用いた他は、上記製造例2と全く同様にして本発明の樹脂粒子〔L-7〕～〔L-15〕を製造した。

【0226】

【表4】

表4

製造例	樹脂粒子 (L)	単量体 (A)	マクロモノマー (MA)	樹脂粒子のTg
7	L-7	メチルメタクリレート 50g エチルアクリレート 50g	MA-2 4.5g	27℃
8	L-8	メチルメタクリレート 25g メチルアクリレート 75g	MA-4 4g	25℃
9	L-9	メチルメタクリレート 25g メチルアクリレート 75g	MA-12 3g	26℃
10	L-10	メチルメタクリレート 25g メチルアクリレート 75g	MA-13 2.5g	26℃
11	L-11	エチルメタクリレート 45g エチルアクリレート 55g	MA-8 3g	24℃
12	L-12	エチルメタクリレート 60g メチルアクリレート 40g	MA-16 4g	28℃
13	L-13	メチルメタクリレート 20g 2-シアノエチルアクリレート 8g メチルアクリレート 72g	MA-14 2.5g	30℃
14	L-14	酢酸ビニル 80g スチレン 10g プロピオン酸ビニル 10g	MA-9 3g	35℃
15	L-15	メチルメタクリレート 20g n-プロピルメタクリレート 80g	MA-11 2.8g	36℃

【0227】得られた各樹脂粒子の重合率は95～99%で、平均粒径は0.38～0.45μmの範囲内でかつ単分散性が良好であった。各樹脂粒子分のMwは $8 \times$

$10^4$ ～ $2 \times 10^5$ の範囲内であった。

【0228】樹脂粒子の製造例16～19：樹脂粒子〔L-16〕～〔L-19〕

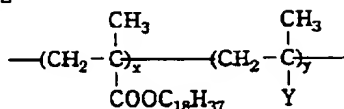


樹脂粒子の製造例1において、分散安定用樹脂〔P-1〕およびマクロモノマー（MA-1）の代わりに下記表5に記載の分散安定用樹脂およびマクロモノマー（MA）を用いた他は、上記製造例1と全く同様にして本発

明の樹脂粒子〔L-16〕～〔L-19〕を製造した。  
【0229】  
【表5】

表-5

分散安定用樹脂



樹脂粒子の製造例	樹脂粒子〔L〕	-Y	x/y (重量比)	マクロモノマー(MA)
16	L-16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	97/3	MA-3 3g
17	L-17	$\begin{array}{c} \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	95/5	MA-15 2.5g
18	L-18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	98/2	MA-10 2g
19	L-19	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	96/4	MA-5 3g

【0230】得られた各樹脂粒子の重合率は97～98%で、平均粒径は0.3～0.4μmの範囲内でかつ単分散性が良好であった。各樹脂粒子分のMwは $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ 、Tgは37～38℃の範囲内であった。

【0231】樹脂粒子の製造例20：（比較用）  
樹脂粒子の製造例1において用いた、マクロモノマー（MA-1）4gを除いた他は、上記製造例1と全く同様にして比較用樹脂粒子〔L-20〕を製造した。得られた樹脂粒子の重合率は95%で、平均粒径は0.45μmであった。樹脂粒子分のMwは $3 \times 10^5$ 、Tgは

37℃であった。

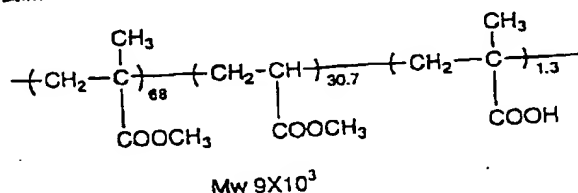
【0232】実施例1

〈平版印刷原版の作成〉乾式酸化亜鉛（正同化学（株）製）100g、下記構造の結着樹脂（B-1）3.0g、結着樹脂（B-2）17.0g、安息香酸0.15gおよびトルエン155gの混合物を湿式分散機ホジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数 $6 \times 10^3$ rpmで8分間分散した。

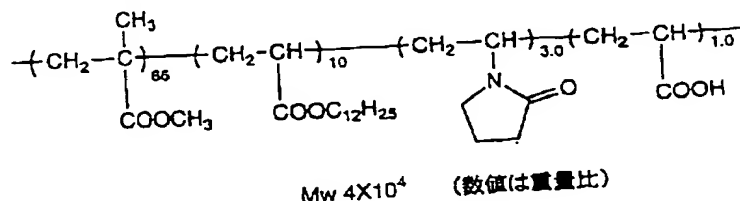
【0233】

【化31】

結着樹脂（B-1）



結着樹脂（B-2）



【0234】転印刷用電子写真式平版印刷用原版として用いられているELP-1X型マスター（富士写真フイルム（株）製、商品名）の支持体（支持体表面の平滑度1200（秒/10cc））を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、塗布量20g/m<sup>2</sup>の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。

【0235】画像受理層の水との接触角は、前述の如く、室温で印刷用原版の表面に蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触角計（CARD、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、102度であった。

【0236】また、画像受理層の平滑度は、前述の如く、ベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度（秒/10cc）を測定したところ、220（秒/10cc）であった。

【0237】〈油性インク（IK-1）の作成〉ドデシルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合比：95/5重量比）10g、アルカリブルー10gおよびシェルゾール71、30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、4時間分散し、アルカリブルーの微少な分散物を得た。ラテックス粒子の製造例1の樹脂粒子（L-1）50g（固体分量として）、上記アルカリブルー分散物を18g、およびオクタデセン半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.09gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより青色油性インクを作成した。

【0238】上記のようにして作成した平版印刷用原版を用いて、パソコン出力を描画できるグラフテック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平版印刷用原版に上記内容の油性インク（IK-1）を用いて印字を行ない製版した。続けて、RICOH FUSE Rモデル592（リコー（株）製）を用いて、インク画像面の表面温度が65℃となるように調整して10秒間加熱し、画像部を十分に定着した。

【0239】得られた製版物の複写画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で目視観察したところ、複写画像に問題なく、細線や細文字も良好で、滲み、欠落、ツブレ等の異常は認められず、且つ非画像部に汚染も認められなかった。

【0240】上記製版物を、不感脂化处理液：ELP-E2（富士写真フイルム（株）製）中に、5秒間浸漬して、非画像部を不感脂化处理して印刷版とした。この印刷版を、浸し水として、上記ELP-E2を水で15倍に希釈した溶液を用い、印刷材として、オリバー94型（（株）桜井製作所製）を用い、オフセット印刷用墨インクで印刷した。その結果、地汚れの発生しない鮮明な画像の印刷物が3千枚以上得られた。

【0241】次に、上記インクジェットプリンターを用いて、インク噴射試験を行なったところ、600時間でも安定したインクの噴射が得られた。また室温で6カ月保存したインクは、凝集物の発生も見られず、上記と同様の噴射試験を行なっても、安定したインクの噴射が得られた。

【0242】また、これらの条件で得られた印刷版を実際に印刷したところ、地汚れのない鮮明な画像の印刷物が3千枚以上得られた。さらに、インクの再分散性の強制試験下での評価を行った。すなわち、上記プリンターに用いた吐出ヘッドにインクを満たして取り外し、35℃で3日間放置した後、吐出ヘッドをアイソパーG中に3分間浸した後、軽く攪拌すると、インク（IK-1）はスリット内から全て取り除かれた。すなわち、放置で吐出ヘッドのスリット先端部に、流動性のない状態で付着していたインク（IK-1）は、分散媒との溶解和により、容易に再分散したことによると考えられる。

【0243】以上のように、本発明の油性インクは、長期間連続して製版しても、インクの吐出安定性が良好で、汚れのない鮮明な画像を形成し、且つ得られた印刷版は高耐刷性を示す。

#### 【0244】比較例A

実施例1において、油性インク（IK-1）の代わりに、下記内容の油性インク（IKR-1）を用いた他は、実施例1と同様に行なった。

【0245】〈比較用油性インク（IKR-1）の作成〉油性インク（IK-1）において、樹脂粒子（L-1）の代わりに、比較用樹脂粒子（L-20）50g（固形分量として）を用いた他は、インク（IK-1）と同様にして作成した。

【0246】以上の比較例Aの油性インクを用いて得られた平版印刷版は最初に製版したものは、実施例1と同様に、汚れのない鮮明な画像の印刷物が3千枚以上得られた。しかし、インク噴射試験では、比較例Aは、200時間程度でインク噴射が安定しなくなった。また、6カ月保存した比較例Aのインクは、凝集沈澱物が析出し、振盪しても再分散しなかった。さらに、比較例Aについて、インク再分散性の強制試験を実施例1と同条件で行なったところ、吐出ヘッド部のスリットには付着物が残存した。

#### 【0247】実施例2

〈平版印刷用原版の作成〉実施例1において、耐水性支持体として用いたELP-1X型マスター支持体の代わりにELP-2X型マスター（富士写真フイルム（株）製商品名）のPETラミネート紙支持体（支持体表面の平滑度1800（秒/10cc））を用いた他は、実施例1と同様にして平版印刷用原版を得た。

【0248】〈油性インク（IK-2）の作成〉ポリ（ドデシルメタクリレート）を10g、ニグロシン10gおよびアイソパーHの30gをガラスビーズとともに

ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微細な分散物を得た。樹脂粒子の製造例2の樹脂粒子（L-2）50g（固形容量として）上記のニグロシン分散物35gおよび〔オクタデシルビニルエーテル-半マレイン酸ドデシルアミド〕共重合体0.10gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより、黒色油性インクを作成した。

【0249】この印刷用原版と油性インク（IK-2）とを用いて、実施例1と同様にして、製版、不感脂化処理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0250】得られた印刷物は、実施例1の印刷物と同様に、非画像部の汚れない鮮明な画質のものであり、

〈バックコート層用塗料〉

・カオリン（50%水分散液）	200部
・ポリビニルアルコール水溶液（10%）	60部
・SBRラテックス（固形分50%、Tg 0℃）	100部
・メラミン樹脂（固形分80%、スミレッツレジンSR-613）	5部

【0253】次いで、基体の他方の面に下記組成のアンダー層用塗料A～G（表6に詳細を示した）をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>のアンダー層を設けた後、アンダー層の平滑度は1500（秒/10cc）程度になるようにカレンダー処理を行った。この

耐刷性も1万枚以上と良好なものであった。また、実施例1と同様に、600時間のインク噴射試験及び再分散性強制試験を行ったところ、インク（IK-1）と全く同等の性能を示し、良好なものであった。

【0251】実施例3

基体として秤量100g/m<sup>2</sup>の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m<sup>2</sup>のバック層を設けた後、バック層の平滑度が50（秒/10cc）程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0252】

ようにして得られた耐水性支持体7種を、表6に示すように塗布処方A～Gに対応して、各々支持体サンプルNo. 01～No. 07とした。

【0254】

【表6】

表6

処方	カーボンブラック	クレー	SBRラテックス	メラミン	支持体サンプルNo.
A	0	60	36	4	01
B	3	57	36	4	02
C	5.4	54.6	36	4	03
D	7.2	52.8	36	4	04
E	9	51	36	4	05
F	15	45	36	4	06
G	30	30	36	4	07

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0255】〈アンダー層用塗布〉

- ・カーボンブラック（30%水分散液）
- ・クレー（50%水分散液）
- ・SBRラテックス（固形分50%、Tg 25℃）
- ・メラミン樹脂（固形分80%、スミレッツレジンSR-613）

【0256】上記の各成分を表6に示す組成で混合し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料A～Gの塗布液とした。

【0257】1）アンダー層の固有電気抵抗値

アンダー層の固有電気抵抗値の測定は、以下のようにして行った。アンダー層用塗料A～Gを、十分に脱脂洗浄したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その固有電気抵抗値をJISK-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定した。結果は表-7中に示した。

た。

【0258】

【表7】

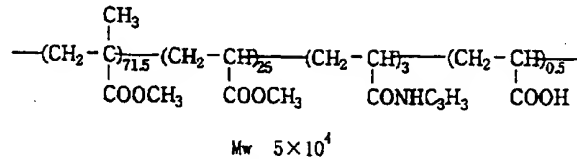
表-7

アンダー層処方	固有電気抵抗値 (Ωcm)
A	2×10 <sup>12</sup>
B	1×10 <sup>11</sup>
C	4×10 <sup>9</sup>
D	1×10 <sup>8</sup>
E	7×10 <sup>4</sup>
F	5×10 <sup>3</sup>
G	4×10 <sup>3</sup>

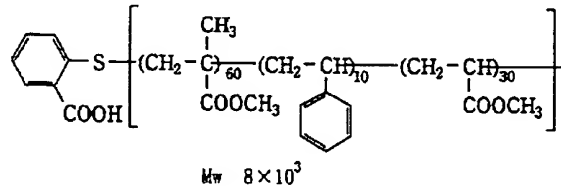
【0259】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サンプルNo. 01～No. 07上に、下記組成の分散液を乾燥後塗布量として6g/m<sup>2</sup>となるように画像受層を設けてそれぞれ平版印刷用原版を作成した。各原版の表

面の平滑度は、200～230（秒/10cc）の範囲にあり、水との接触角は102度であった。実施例1と同じ乾式酸化亜鉛（正同化学（株）製）100g、下記構造の結着樹脂（B-3）16g、結着樹脂（B-4）4g、3-プロポキシ安息香酸0.36gおよびトルエン

結着樹脂（B-3）



結着樹脂（B-4）



【0261】以上のように作成した平版印刷用原版のサンプルNo. 1～No. 7を用いて、実施例1と同様に、油性インク（IK-1）を用いて製版を行った。製版に際しては、印刷用原版サンプルNo. 1～No. 7の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電気的に接続した。次に、実施例1と同様にして不感脂化処理を行い、平版印刷版を得た。

【0262】各平版印刷版を全自動印刷機（AM-2850、エーエム社（株）製、商品名）を用い、湿し水として、ELP-E2を蒸留水で10倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い印刷を行なった。このようにして得られた製版物及び印刷物の描画画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表-8に示す。

【0263】

【表8】

表-8

支持体サンプルNo.	製版画質 ①	印刷画質 ②	耐刷枚数 ③
No.01	×	×	50
No.02	×	×	100
No.03	○	○	1500
No.04	◎	◎	3000
No.05	◎	◎	3000
No.06	◎	◎	3000
No.07	◎	◎	3000

【0264】注1）製版画質

得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には◎、○、×で表示する。

◎ 描画画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に

155gの混合物を湿式分散機ケディミルを用いて回転数 $1 \times 10^4$  rpmで20分間分散した。

【0260】

【化32】

良好

○ 描画画像に問題がなく、細線や細文字も良好

× 細線や細文字に欠落や滲みがあり、不良

【0265】注2）印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であった。

【0266】注3）耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0267】平版印刷用原版サンプルNo. 4～7は、アンダー層の固有電気抵抗値が $10^8 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ と小さい支持体から成り、画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好である。耐刷性も高い。他方、固有電気抵抗値が $10^{12} \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ と大きい平版印刷用原版サンプルNo. 1～2は、画像が欠けたり、滲んだりする。また滲みの結果として描画画像の樹脂層が薄くなるために耐刷性が低い。すなわち、画像受理層直下の支持体アンダー層の導電性が高いほど、製版画質および印刷画質が良好となることを示している。

【0268】実施例4～20

実施例1において、油性インク（IK-1）の代わりに、下記表9の油性インクを用いた他は、実施例1と同様にして製版・印刷を行なった。使用した油性インクは、油性インク（IK-1）において樹脂粒子（L-1）の代わりに下記表6の樹脂粒子（L）を50g（固形分量として）用いるほかは同様にして作成したものである。

【0269】

【表9】

表-9

実施例	油性インク	ラテックス粒子(L)
4	IK-3	L-8
5	IK-4	L-3
6	IK-5	L-4
7	IK-6	L-5
8	IK-7	L-6
9	IK-8	L-7
10	IK-9	L-9
11	IK-10	L-10
12	IK-11	L-11
13	IK-12	L-12
14	IK-13	L-13
15	IK-14	L-14
16	IK-15	L-15
17	IK-16	L-16
18	IK-17	L-18
19	IK-18	L-19
20	IK-19	L-17

【0270】各版とも、実施例1の印刷版と同等の画質のものが得られることがわかり、かつ耐刷性も3千枚以上であった。また、実施例1と同様に600時間以上のインク噴射試験および再分散性強制試験でも、インク（IK-1）と全く同等以上の性能を示し良好なものであった。

#### 【0271】実施例21

〔耐水性支持体の作成〕基体として秤量100g/m<sup>2</sup>の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のアンダー層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>のアンダー層を設けた。アンダー層表面のベック平滑度は150秒/10ccであり、カレンダー処理によりベック平滑度を1500（秒/10cc）に調製した。

#### 【0272】

#### 〈アンダー層用塗料〉

・シリカゲル	10重量部
・SBRラテックス（50重量%水分散液、Tg25℃）	92重量部
・クレー（45重量%水分散液）	110重量部
・メラミン（80重量%水溶液）	5重量部
・水	191重量部

【0273】更に、基体の他方の面に下記の組成のバックコート層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m<sup>2</sup>のバックコート層を設けた後、バックコート層のベック平滑度が50（秒/10cc）程度にな

るようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行った。

#### 【0274】

#### 〈バックコート層用塗料〉

・カオリン（50%水分散液）	200部
・ポリビニルアルコール水溶液（10%）	60部
・SBRラテックス（固形分49%、Tg0℃）	100部
・メラミン樹脂初期縮合物	5部

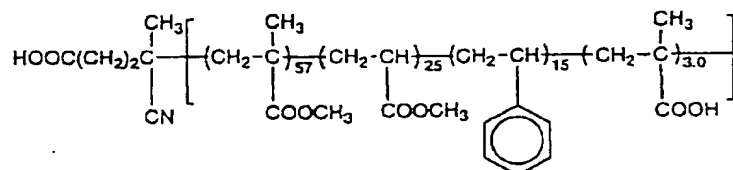
（固形分80%、スミレッツレジンSR-613）

【0275】〔平版印刷用原版の作成〕実施例1と同じ乾式酸化亜鉛（正同化学（株）製）100g、下記構造の結着樹脂（B-5）14g、下記内容のアクリル酸樹脂粒子分散物1.5g（固形分量として）、m-トルイル酸0.20g、トルエン230gの混合物を粒径0.7~1mmのガラスビーズ200gとともにダイノミル分

散機（シンマルエンタープライズ（株）製）を用いて回転数6×10<sup>3</sup>rpmで8分間分散した後、ガラスビーズを浮別して画像受理層用塗工物とした。

#### 【0276】

#### 【化33】



Mw 5X10<sup>4</sup> （数値は重量比）

【0277】〈アクリル酸樹脂粒子分散物〉アクリル酸8g、AA-6〔東亜合成化学（株）製商品名：メチルメタクリレートのマクロモノマー〕2g、エチレングリコールジメタクリレート2g、3-メルカプトプロピオ

ン酸メチル0.1gおよびメチルエチルケトン55gの混合溶液を、窒素気流下に温度60℃に加熱した。これに2,2'-アゾビス（イソバレロニトリル）0.2gを加え3時間反応させ、更に、この開始剤0.1gを加

えて4時間反応した。得られた分散物は、反応率95%で、分散樹脂粒子の平均粒径は0.20 $\mu$ mの単分散性良好なものであった(粒径測定:CAPA-500(堀場製作所(株)製商品名)。

【0278】この塗工物を、実施例1で用いた同様の耐水性支持体上に塗布量18g/m<sup>2</sup>となるように、ワイヤーバーで塗布し乾燥して平版印刷用原版を得た。得られた画像受理層の表面ベック平滑度は350(秒/10cc)であった。

【0279】この印刷用原版を、実施例1と同様にし、製版し、不感脂化処理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。但し、実施例1の油性インク(IK-1)の代わりに、下記内容の油性インク(IK-20)を用いた。

【0280】〈油性インク(IK-20)の作成〉ラテックス粒子の製造例6で得られた白色分散物(L-6)300gおよびビクトリアブルーB、5gの混合物を温度100℃に加温し、4時間加熱攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.38 $\mu$ mの青色の樹脂分散物を得た。上記青色樹脂分散物260g、ナフテン酸ジルコニウム0.16gをシェルゾール71の1リットルに希釈することにより、青色油性インクを作成した。

【0281】得られた印刷物は、実施例1の印刷物と同様に、非画像部の汚れない鮮明な画質のものであり、耐刷性も3千枚以上と良好なものであった。また、実施例1と同様に、600時間のインク噴射試験および再分散性強制試験でも、インク(IK-1)と全く同等の性能を示し、良好なものであった。

【発明の効果】明細書中に示した末端に重合性二重結合基を有する一官能性マクロモノマー、一官能性単量体及び分散安定用樹脂を非水溶媒系で反応させて得られる共重合体樹脂粒子を分散させた油性インクを用いて、酸化亜鉛及び結着樹脂からなる画像受理層にインクジェット方式で画像を形成させ、非画像部を不感脂化して作製した平版印刷版は、その刷版製作工程が簡単で、かつ耐刷性にも優れている。また本発明の油性インクは保存安定性、分散性がよい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

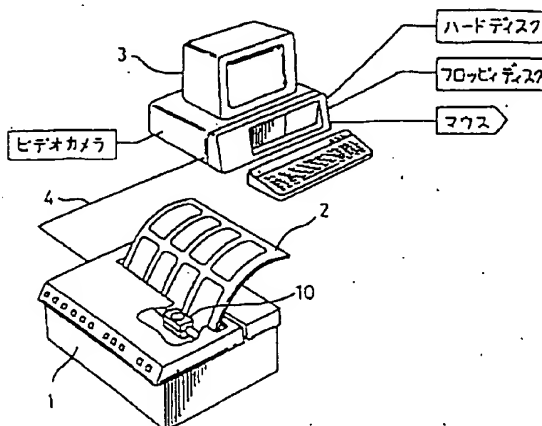
【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

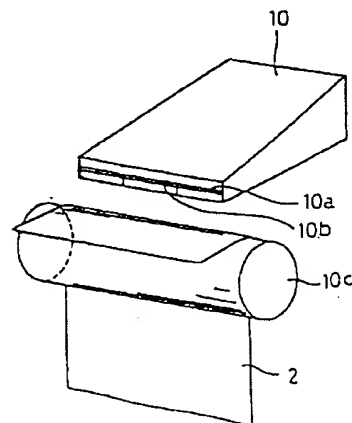
#### 【符号の説明】

- |     |             |
|-----|-------------|
| 1   | インクジェット記録装置 |
| 2   | マスター        |
| 3   | コンピュータ      |
| 4   | バス          |
| 10  | ヘッド         |
| 10a | 吐出スリット      |
| 10b | 吐出電極        |
| 10c | 対向電極        |
| 11  | 油性インク       |
| 101 | 上部ユニット      |
| 102 | 下部ユニット      |

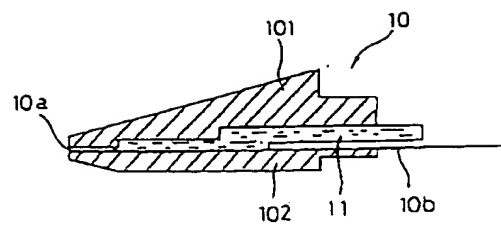
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)